

N° D'ORDRE : 204

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Albert CROZET

1^{re} THESE : Contribution à l'étude de la luminescence de l'oxyde de calcium.

2^{me} THESE : Action des radiations de grande longueur d'onde sur l'image latente (effet Herschel).

Soutenues le 26 Mars 1954 devant la Commission d'examen.

MM. DÉJARDIN, *Président.*

JANIN,
PRETTRE, { *Examineurs.*
DESTRIAU,

1954

N° D'ORDRE : 204

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Albert CROZET

1^{re} THESE : Contribution à l'étude de la luminescence de l'oxyde de calcium.

2^{me} THESE : Action des radiations de grande longueur d'onde sur l'image latente (effet Herschel).

Soutenues le 26 Mars 1954 devant la Commission d'examen.

MM. DÉJARDIN, *Président.*

JANIN,
PRETTRE, { *Examineurs.*
DESTRIAU,

1954

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen Honoraire

M. LONGCHAMBON, O. *, , Médaille de la Résistance,  I., 

Professeurs Honoraires

MM. VESSIOT, C. *,  I., Membre
de l'Institut.
DULAC, O. *,  I.
VANEY, *,  I., .
SIRE, *,  I., .

MM. FROMAGEOT,  I.
DE LARAMBERGUE,  A.
LOCQUIN, *,  I., Correspon-
dant de l'Institut.

Doyen

M. DOUIN, O. *,  I., 

Assesseur

M. EYRAUD, *,  I.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, O. *, , Médaille Résistance,  I., , *Minéralogie*.
DOUIN, O. *,  I., *Botanique*.
DÉJARDIN, O. *,  I., *Physique Générale*.
SOLLAUD, *,  I., *Zoologie*.
EYRAUD, *,  I., *Calcul différentiel et intégral*.
THIBAUD,  I., *Physique atomique*.
THORAL,  I., *Géologie*.
DŒUVRE,  I., *Chimie organique*.
CORDIER, *,  I., Chevalier du Mérite Agricole, , *Physiologie*.
KÜHNER,  I., *Botanique*.
PRETTE, *,  I., *Chimie industrielle*.
AUMÉRAS,  I., *Chimie*.
COURTY,  A., *Chimie-Physique*.
PARIS, *Chimie minérale*.
MALÉCOT,  A., *Mécanique rationnelle*.
COLONGE,  A., *Chimie*.
MENTZER, *Chimie biologique*.
JANIN,  A., *Physique*.
BERNARD,  A., *Physique*.
VIRET, *,  I., *Géologie*.
MOUSSA, *Physique*.



Maitre de Conférences honoraire

M. MOURIER DES GAYETS,  I., Chevalier du Mérite Agricole.

Maitres de Conférences

MM. NIGON, *Zoologie*.

WAUTIER, *Zoologie*.

BRACONNIER, *Mathématiques*.

MM. CUEILLERON, *Chimie*.

SCHNELL, *Botanique*.

Chargés de cours complémentaires

MM. DUFAY, *,  I., *Astronomie et
Physique supérieure*.

PIERRON,  A., *Chimie*.

GARRIGUES,  I., *Botanique*.

M^{me} FIASSON, *Zoologie*.

MM. GAUTHIER H., *Géologie*.

MESNARD, *Physique*.

PENNANEAC'H, *Mathématiques*.

MM. GAUTHIER J., *Chimie*.

STRIFFLING, *Météorologie*.

PELLETIER, *Géologie*.

MAZENOT, *Géologie*.

MURET, *Botanique*.

FIASSON, *Zoologie*.

TRANCHAT, *Physique*.

Secrétaire

M. ROUX,  I.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR JANIN

A MONSIEUR LE PROFESSEUR DEJARDIN
DIRECTEUR DE L'INSTITUT DE PHYSIQUE GÉNÉRALE
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

*En témoignage de ma profonde
reconnaissance.*

A MONSIEUR HENRI LUMIÈRE
PRÉSIDENT-DIRECTEUR GÉNÉRAL DE LA SOCIÉTÉ LUMIÈRE

A MONSIEUR JEAN-MICHEL LEFRANÇO
DIRECTEUR DE LA SOCIÉTÉ LUMIÈRE

Hommage de respectueuse gratitude.

Ce travail a été effectué à l'Institut de Physique Générale de l'Université de Lyon.

C'est avec une profonde reconnaissance que je veux remercier M. le Professeur JANIN, qui a dirigé mes travaux et n'a cessé de m'apporter l'aide de ses conseils précieux.

Je tiens à exprimer ma vive gratitude à M. le Professeur DÉJARDIN, Directeur de l'Institut de Physique Générale, pour l'intérêt constant qu'il a témoigné à mes recherches.

J'adresse également mes remerciements les plus sincères à M. le Professeur DESTRIAU et à M. le Professeur PRETTRE qui m'ont fait l'honneur d'accepter de faire partie de mon jury de thèse.

Je prie Monsieur Henri LUMIÈRE, Président-Directeur Général, et Monsieur Jean-Michel LEFRANÇO, Directeur de la Société Lumière, de trouver ici l'expression de ma vive reconnaissance pour l'appui bienveillant qu'ils m'ont accordé.

Je remercie enfin mes camarades du Laboratoire ainsi que les ingénieurs de la Société Lumière pour l'aide qu'ils m'ont spontanément consentie.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553217_0074

INTRODUCTION

Avant d'exposer les résultats obtenus dans l'étude de la luminescence des produits à base d'oxyde de calcium, nous pensons qu'il est nécessaire de donner un aperçu des théories actuellement admises pour l'interprétation des propriétés optiques des cristaux ioniques photoconducteurs dont fait partie la chaux. Dans la suite du texte, nous emploierons souvent le terme « phosphor » pour désigner plus brièvement, selon la terminologie anglo-saxonne, un corps solide luminescent.

CONSTITUTION DES CORPS LUMINESCENTS

Le milieu luminescent est constitué de deux parties :

- un réseau cristallin dont la structure est déterminée par la nature du corps de base,
- un défaut dans la régularité de ce réseau.

Le défaut peut être de nature diverse : déformation géométrique, irrégularité dans la répartition des constituants atomiques, etc... Il peut être créé par une action physique, lors de la préparation du cristal, ou, le plus souvent, par la présence dans le réseau d'un atome ou d'un ion d'un métal étranger. Autour de cette impureté, les barrières de potentiel existant entre les ions du réseau s'abaissent, de sorte qu'il se constitue, à partir de l'ion étranger, un « centre » localisé dans le cristal. C'est dans ce centre que se produisent la plupart des phénomènes liés à la luminescence ; aussi, l'ensemble formé par l'impureté (désignée encore sous le nom d' « activateur ») et par les ions voisins du réseau perturbés par elle, est-il appelé généralement « centre de luminescence ».

FLUORESCENCE DANS LE SCHÉMA DES BANDES D'ÉNERGIE

On s'est efforcé d'obtenir une représentation graphique du milieu luminescent qui permette de faire figurer simplement les processus mis en jeu. Le schéma le plus couramment utilisé est inspiré de la théorie des « bandes d'énergie » de BLOCH. Cette théorie, appliquée à la luminescence par JOHNSON (1), aboutit à généraliser pour l'ensemble des atomes ou des ions constituant le cristal, le diagramme des niveaux d'énergie relatif à un atome ou un ion isolé. Dans ce cas, la représentation classique est conservée, mais, en raison des interactions existant entre les ions du réseau, les niveaux de chacun d'entre eux sont perturbés et l'on doit alors considérer pour le cristal entier un ensemble de niveaux extrêmement voisins. Suivant les idées de la mécanique ondulatoire,

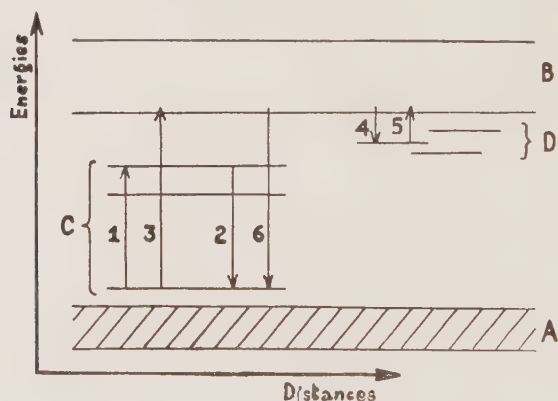


FIG. 1.

les électrons de chaque ion doivent être regardés comme appartenant à tout le cristal ; les énergies qu'ils peuvent posséder se trouvent ainsi rassemblées à l'intérieur de « bandes » séparées les unes des autres par des zones d'énergie interdite. Sur la figure 1, ce sont les bandes A et B. Dans son état fondamental, le système doit posséder une énergie de valeur minimum et, par conséquent (tout au moins à basse température), tous les niveaux des bandes de faible énergie sont occupés par des électrons. Au dessus de ces « bandes remplies », se trouvent des bandes vides. Les électrons de valence, qui interviennent dans la photo-luminescence, appar-

tiennent à la bande remplie la plus haute (bande A de la figure 1).

La bande vide située au-dessus d'elle (bande B), est appelée « bande de conductibilité » (ou de conduction) car, par absorption d'un quantum convenable, les électrons de la bande remplie supérieure peuvent y être portés et leur mouvement prendre alors, sous l'action d'un champ électrique appliqué, une direction unique ; il apparaît un courant (photoconductibilité). Le même phénomène ne peut se produire pour les électrons des bandes remplies, qui ne peuvent acquérir une énergie cinétique supplémentaire puisque tous les niveaux d'énergie permise sont occupés.

La perturbation provoquée dans le cristal par la présence de l'impureté activatrice se traduit, sur le diagramme d'énergie, par l'apparition de niveaux supplémentaires C dans la zone interdite séparant la bande remplie supérieure de la bande de conduction. Ces niveaux, relativement discrets, sont localisés au voisinage de l'impureté. A l'état normal, seul le niveau le plus bas (niveau fondamental) est occupé par un électron ; les autres sont vides.

Les processus de l'excitation et de l'émission se déduisent immédiatement de la description précédente. L'absorption d'un quantum de valeur convenable (excitation) amène le centre à un état excité par passage de l'électron du niveau fondamental à un niveau supérieur (flèche 1). L'électron séjourne généralement un temps très bref dans ce niveau ; il retombe rapidement au niveau de base en émettant la radiation correspondant à la différence d'énergie (flèche 2).

Ce mécanisme, qui est celui de la fluorescence, met en jeu uniquement des transitions entre des niveaux appartenant au centre. Mais le processus d'émission est également valable, pourvu que le centre soit vide, lorsque l'électron provient d'un niveau du réseau appartenant à la bande de conductibilité ; il s'applique donc au cas de la phosphorescence, comme on le verra plus loin.

INFLUENCE DE LA CONFIGURATION ATOMIQUE DU CENTRE

La représentation des faits par le schéma des bandes d'énergie est imparfaite en ce sens qu'elle ne fait pas intervenir les distances séparant les ions ou atomes constituant le centre et le cristal. Or, l'énergie potentielle du système dépend aussi de ces distances. Pour représenter de façon simple l'état énergétique du centre, on exprime son énergie potentielle en fonction d'une coordonnée de configuration

englobant l'ensemble des paramètres de position définissant le système. On obtient ainsi, comme l'indique la figure 2, les courbes F et E qui correspondent respectivement à l'état fondamental et à l'état excité du centre.

La fluorescence s'interprète aisément sur ce schéma. Les transitions d'absorption et d'émission lumineuses y sont figurées par des verticales, car le temps que dure une transition est toujours très inférieur à celui que nécessite une modification des positions atomiques du système (principe de FRANCK-CONDON). Le point représentant l'état normal du centre est voisin du minimum de la courbe F ; l'excita-

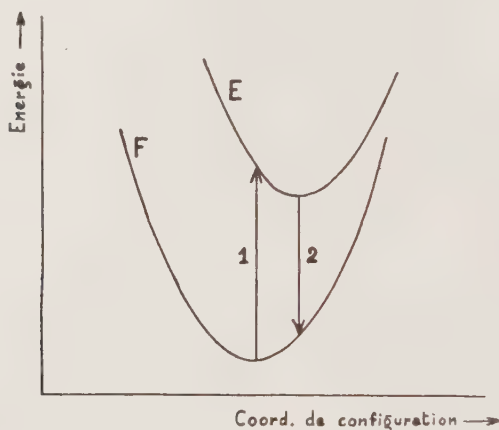


FIG. 2.

tion l'amène au point de la courbe E situé sur la même verticale (flèche 1). Un réarrangement atomique se produit dans l'état excité et le système atteint un nouvel état d'équilibre représenté par le minimum de la courbe E. L'émission a lieu finalement (transition 2 de la figure 2). On voit que le quantum émis est inférieur à celui qui est absorbé dans l'excitation (loi de STOKES).

Les courbes d'énergie potentielle peuvent être disposées de telle manière que le minimum de la courbe de l'état excité E se trouve à l'extérieur de la courbe de l'état fondamental F (figure 3 a). Alors, dans son déplacement vers le minimum de la courbe E, le point figuratif atteint une position située à l'intersection des deux courbes, où les énergies ont sensiblement la même valeur. Dans ces conditions, le système peut, avec une forte probabilité, passer de l'état excité à l'état fondamental, le point figuratif sautant d'une courbe à l'autre, puis retournant au niveau

d'énergie minimum en décrivant la courbe inférieure (flèche 3). Le système est ainsi revenu sans émission à l'état fondamental. L'énergie absorbée est entièrement transformée en chaleur et la transition correspondante est dite « non-radiative ».

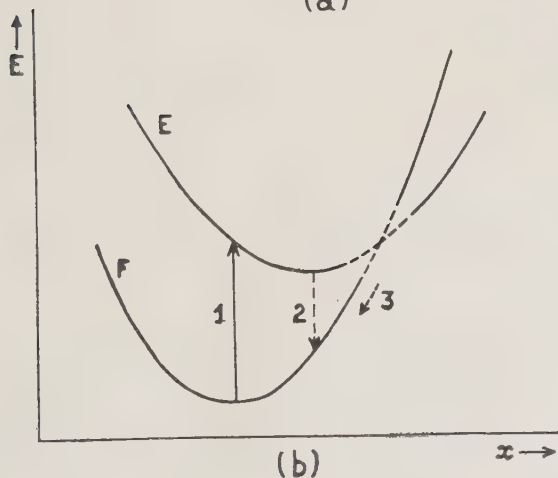
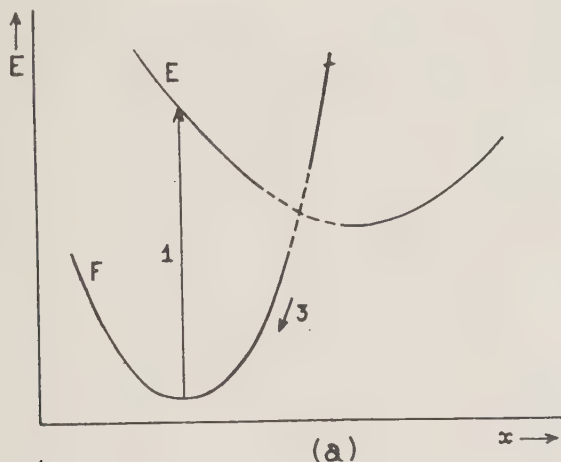


FIG. 3.

De telles transitions sont la règle dans le cas de certaines impuretés que l'on désigne sous le nom de « poisons » (fer, nickel, cobalt). Ces impuretés suppriment la luminescence que produiraient normalement les activateurs dans un grand nombre de substances, car l'énergie est transférée dans leurs centres où elle se dissipe en chaleur.

Il peut arriver enfin que le minimum de la courbe de l'état excité, tout en étant à l'intérieur de la courbe inférieure, soit proche du point d'intersection des deux courbes (figure 3 b). Comme, dans les conditions normales, le système reçoit toujours de l'énergie thermique, le point figuratif peut, grâce à cet apport, atteindre le point d'intersection ; il se produit alors une transition non-radiative.

On voit que, à une température donnée, le système peut revenir à l'état fondamental avec ou sans émission et cela, avec des probabilités différentes. Le rapport du nombre de quanta émis au nombre de quanta absorbés définit le « rendement quantique » de la luminescence. Ce rapport décroît évidemment lorsque la température augmente, puisque alors augmente la probabilité des transitions non-radiatives. Il atteint une valeur voisine de zéro à une température en général assez élevée (200 à 400°C), au-dessus de laquelle il ne peut se produire aucune luminescence.

MÉCANISME DE LA PHOSPHORESCENCE

Les ions étrangers (et les défauts du réseau) créent également un certain nombre de niveaux D localisés au point où se produit la perturbation (figure 1). Ces niveaux, très voisins de la bande de conduction, sont normalement vides mais peuvent recevoir les électrons qui se déplacent dans la bande de conductibilité. Lorsqu'ils s'y sont fixés, les électrons ne peuvent en sortir qu'à l'aide d'une énergie supplémentaire leur permettant d'atteindre à nouveau la bande de conduction. Normalement, cette « énergie d'activation » est d'origine thermique ; tant qu'elle ne leur a pas été fournie, les électrons demeurent dans les niveaux qui les ont « capturés » et qui fonctionnent ainsi comme des « pièges électroniques ».

Le mécanisme de la phosphorescence s'interprète en fonction des données précédentes. L'excitation, dans ce cas, porte l'électron du niveau fondamental du centre à la bande de conduction, provoquant ainsi une véritable ionisation du centre (flèche 3 de la figure 1). Une fois dans la bande de conduction, l'électron voyage dans le cristal jusqu'à ce qu'il se trouve capturé par un piège (flèche 4). Lorsqu'il a reçu l'énergie d'activation nécessaire, il s'échappe de ce piège (flèche 5) et circule à nouveau dans la bande de conductibilité. Il rencontre enfin un centre de luminescence vide, auquel il se recombine, et retombe, directement (flèche 6) ou par l'intermédiaire d'états excités, au niveau fondamental du centre en donnant la transition lumineuse correspondante.

Le nombre d'électrons se recombinaut par unité de temps dépend évidemment du nombre des centres vides. A la fin de l'excitation, celui-ci est grand et l'émission est intense. Ce nombre diminue avec le temps et il en est de même de l'intensité lumineuse qui présente un déclin caractéristique.

On voit, d'après ce qui précède, que la température joue un rôle primordial dans le processus de la phosphorescence. On peut affecter au piège une certaine « profondeur » définie par l'écart énergétique entre le niveau qui lui correspond et la bande de conduction. A une température donnée, la probabilité de libération de l'électron capturé dans un piège dépend à la fois de la valeur de l'énergie définissant la profondeur du piège et de celle de l'énergie thermique. Et dans le cas où les niveaux de pièges se répartissent sur une certaine profondeur, la plus grande partie de la phosphorescence dans la première phase du déclin est essentiellement due aux électrons des pièges dont la profondeur correspond à une probabilité de libération voisine de l'unité. Il est donc possible d'établir une relation entre la profondeur des pièges et la température pour laquelle les électrons extraits de ces pièges sont responsables, pour la plus grande part, de la phosphorescence émise. On peut enfin déduire des températures pour lesquelles l'intensité d'émission est maximum, la profondeur des pièges dont proviennent les électrons responsables de cette émission (thermoluminescence).

EXTINCTION ET STIMULATION DE LA PHOSPHORESCENCE

D'une façon générale, les corps phosphorescents excités sont sensibles à l'action des radiations de grande longueur d'onde (en particulier infra-rouges). Cette action consiste en une extraction des électrons capturés dans les pièges ; elle aboutit donc fatalement à un épuisement rapide de la quantité d'énergie emmagasinée dans le « phosphor ».

En réalité, cette action de l'infra-rouge se manifeste de deux façons : tantôt on observe une diminution immédiate de l'intensité d'émission (« extinction » de la phosphorescence), tantôt un accroissement temporaire (« stimulation »). L'importance de ces phénomènes dépend d'un grand nombre de facteurs (nature du corps de base, des activateurs, valeur de la température, etc,...) et, en particulier, de la longueur d'onde de la lumière agissante. Souvent, la phosphorescence d'une substance peut subir à la fois l'extinction et la stimu-

lation, mais, dans ce cas, la fréquence des radiations extinctrices est généralement plus grande que celle des radiations stimulatrices.

La stimulation consiste globalement en un retour rapide et prématuré des électrons piégés dans leurs centres de luminescence originels. L'extinction augmente en même temps la probabilité des transitions non-radiatives se produisant dans le corps luminescent. Pour cette raison, l'introduction, en faibles quantités, d'un « poison » dans un produit normalement phosphorescent, le rend particulièrement sensible à l'effet d'extinction dû à l'IR ; les électrons éjectés par l'action de cette lumière ont une forte probabilité de se recombiner aux centres créés par le « poison » en dissipant, sous forme non-radiative, l'énergie fournie par l'excitation.

CHAPITRE PREMIER

Préparation des substances luminescentes

Les procédés de préparation des corps luminescents répondent à un double but : la constitution du réseau de base, la formation des centres d'impureté. A côté des questions purement chimiques qui sont, en général, traitées par les méthodes classiques, se posent donc des problèmes de constitution physique dont la résolution exige des moyens d'une mise en œuvre souvent délicate (2). Signalons, de plus, la nécessité d'opérer avec des matières premières de grande pureté et de se prémunir, par des précautions rigoureuses, contre les contaminations éventuelles (3).

PRÉPARATION DES SUBSTANCES A L'OXYDE DE CALCIUM

Sauf indication contraire, j'ai préparé les substances étudiées en partant du carbonate de calcium très pur. Le carbonate R.P. de la société Prolabo contient du plomb, mais à des concentrations si faibles qu'il a été possible de l'utiliser dans la plupart des préparations. Pour l'obtention des échantillons ne devant pas contenir de plomb, je me suis servi du produit le plus pur de la firme américaine Mallinckrodt ; j'ai vérifié que ce produit est pratiquement dépourvu d'impuretés qui puissent avoir une influence quelconque sur la luminescence.

Les cinq activateurs étudiés (manganèse, praséodyme, samarium, europium et plomb), sont utilisés sous la forme de chlorure manganeux, chlorure de praséodyme, nitrate de samarium, nitrate d'europium, acétate de plomb, tous chimiquement purs. L'eau servant à la dissolution de ces sels ou au rinçage des récipients a été distillée deux fois.

La préparation proprement dite comprend les phases suivantes :

1. Introduction, en proportion convenable, des solutions de sels activateurs dans le carbonate, le mélange obtenu étant rendu homogène au moyen d'eau bidistillée.

2. Dessiccation à l'étuve à 110° pendant une douzaine d'heures.

3. Mélange mécanique intime des constituants, les produits pulvérisés étant placés dans des flacons entraînés dans un mouvement de rotation continu.

4. Cuisson du carbonate activé. Les poudres, introduites dans des creusets de porcelaine, sont calcinées au four électrique. J'ai utilisé deux types de four, tous deux à mouffles. L'un comporte des baguettes chauffantes de carborundum ; utilisable jusqu'à 1 200°, il permet d'employer un moufle en silice pour les essais spéciaux (étude de l'influence des impuretés volatiles, cuisson en atmosphère contrôlée, etc...) L'autre, à résistance métallique, peut atteindre une température plus élevée (1 300°).

Des essais préliminaires ont prouvé que ni la nature des creusets, ni celle du moufle, n'avaient d'influence sur les qualités optiques des produits préparés. De la même façon, il est apparu sans intérêt d'utiliser une atmosphère de calcination autre que l'air (l'azote par exemple), ou, contrairement à ce qui a été recommandé par certains auteurs, d'incorporer un « fondant » au carbonate.

Finalement, les cuissons ont été faites uniformément, dans l'air, à la température de 1 120°, pendant 30 minutes. L'allure du cycle thermique n'a pas d'influence appréciable sur les propriétés du produit ; cependant, la durée de la mise en température (3 heures environ) et celle du refroidissement ont été gardées constantes.

Dans ces conditions, la dissociation du carbonate est toujours complète pour les quantités utilisées et la chaux obtenue apparaît bien cristallisée par examen au microscope.

CONSTITUTION DES SUBSTANCES LUMINESCENTES A L'OXYDE DE CALCIUM

L'oxyde de calcium cristallise dans le système cubique à faces centrées. Les rayons ioniques de ses constituants sont 1,05 Å pour Ca^{++} et 1,35 Å pour O^{--} (4).

Le plomb est introduit sous forme d'acétate, mais ce sel, dès l'étuvage, se décompose en donnant surtout l'oxyde

PbO , responsable de la coloration rosée du mélange à forte teneur en métal lourd. C'est cet oxyde qu'on obtient invariablement en fin de cuisson. Comme il est volatil, il se produit toujours une perte très importante du plomb introduit au début de la préparation et il est nécessaire d'utiliser des concentrations initiales élevées en activateur pour obtenir le produit cherché. Le plomb se retrouve dans le cristal de chaux sous forme d'ions Pb^{++} . Ceux-ci, à cause de leur grand rayon (1,18 Å), créent dans le réseau une forte déformation ; l'analyse aux rayons X, effectuée par FONDA et FROELICH, semble montrer qu'ils se trouvent en position interstitielle (5).

Le manganèse est introduit dans la préparation sous forme de chlorure manganeux. Lors de l'étuvage, les mélanges prennent une teinte brunâtre, d'autant plus forte que la concentration en manganèse est plus grande ; ceci tend à prouver qu'à cette température, dans le milieu très divisé constitué par la poudre, le chlorure manganeux se décompose facilement (en donnant surtout MnO_2). Les réactions intervenant au cours de la calcination aboutissent vraisemblablement à la production de l'oxyde Mn_3O_4 , le plus stable dans ces conditions. Dans tous les cas, l'ion activateur est Mn^{++} . Son rayon ionique (0,83 Å) est inférieur à celui de l'ion Ca^{++} .

Les nitrates de samarium et d'euporium donnent, dès le début de la cuisson, les oxydes Eu_2O_3 et Sm_2O_3 . De même, le chlorure de praséodyme, Cl_3Pr , se décompose par calcination à l'air en fournissant divers oxydes dont le terme final semble être Pr_2O_3 . Les ions des trois terres rares sont trivalents dans les « phosphors » à base d'oxyde de calcium. Le rayon de l'ion Pr^{+++} est un peu supérieur (1,09 Å) à celui des deux autres (1,06 Å).

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA FORMATION DES CENTRES DE LUMINESCENCE

Lorsque la substance est préparée à partir du carbonate de calcium, on est conduit à effectuer la calcination à une température nettement supérieure à la température de décomposition du carbonate (825° à la pression atmosphérique), afin de réaliser une dissociation complète et homogène. Ainsi, un échantillon chauffé très longuement à 850° ne fournit qu'un produit faiblement luminescent ; il suffit de le porter quelques minutes à 1 120° pour qu'il prenne ses propriétés normales.

En réalité, il est possible de préparer des produits luminescents à des températures bien plus basses. On peut, pour le vérifier, utiliser une méthode basée sur la décomposition de l'hydroxyde de calcium. Cette décomposition s'effectue à 580° ; on obtient facilement, par co-précipitation, un mélange homogène des hydroxydes de calcium et des métaux activateurs.

On a fait une série d'essais en calcinant à 700° environ. Dans ces conditions, on observe que les propriétés optiques dues au manganèse et aux terres rares sont identiques à celles que présentent ces activateurs dans les substances préparées à l'aide du carbonate de calcium (*). Par contre, les propriétés attribuées au plomb subsistent seulement si la concentration en impureté n'est pas trop élevée ; aux fortes teneurs, il apparaît uniquement une fluorescence intense.

Les centres de luminescence peuvent donc se former à des températures très inférieures à 1100° . En fait, la répartition de l'activateur dans le cristal est d'autant plus aisée que son rayon ionique est plus petit et qu'il perturbe moins le réseau environnant ; c'est ce qui se passe pour le samarium. Le cas du plomb, d'autre part, est un exemple du phénomène bien connu d'extinction de la phosphorescence par les fortes concentrations en impureté. La cuisson à basse température réduit notablement les pertes par évaporation et la concentration en plomb est supérieure, dans ce dernier cas, à celle qu'on obtient en opérant par calcination à 1120° . La comparaison des propriétés des substances préparées par les deux méthodes montre qu'il reste seulement 10 % de plomb, environ, après les 30 minutes de chauffage à 1120° . On aboutit donc, finalement, à des concentrations du même ordre pour le plomb et les autres activateurs.

DÉTÉRIORATION A L'AIR DES PRODUITS A LA CHAUX SUBSTANCES LUMINESCENTES A BASE D'HYDROXYDE DE CALCIUM

Lorsque les « phosphors » sont exposés un certain temps à l'air, ils perdent progressivement leurs qualités ; cette détérioration due, évidemment, à l'action chimique du gaz carbonique et de la vapeur d'eau atmosphériques, rend nécessaire leur conservation en atmosphère sèche et privée

(*) Avec le samarium, en particulier, on obtient des corps à luminescence très intense, en portant simplement, pendant quelques instants, le tube à essai contenant la préparation dans la flamme d'un bunsen.

de CO_2 . Il est possible de régénérer totalement les propriétés des corps altérés en les calcinant à une température supérieure au point de dissociation du carbonate ; mais comme cette seconde cuisson provoque, dans le cas du plomb, une nouvelle perte en activateur, elle est, en général, à proscrire.

Lorsqu'on laisse agir lentement les gaz de l'air, on observe, sur certains produits, non plus une détérioration totale mais une modification des propriétés optiques. Par exemple, pour un corps contenant du plomb (en faible concentration) et du samarium, la phosphorescence orangée fait place à une fluorescence verte à déclin très rapide. On peut reproduire ce phénomène en hydratant la chaux constituant le « phosphor » initial (on accélère la réaction en portant à l'étuve à 40°), puis en séchant et chauffant la poudre pendant 10 minutes à $400\text{--}450^\circ$ (température à laquelle la déshydratation de la chaux éteinte ne peut se produire). On prépare, d'ailleurs, les mêmes corps en calcinant, dans des conditions identiques, un mélange des hydroxydes de calcium et du métal activateur.

Les phénomènes optiques observés sont les suivants : fluorescence verte de déclin rapide et phosphorescence bleue faible. Le plomb semble jouer un rôle primordial, mais les expériences réalisées sont peu nombreuses et ne permettent pas de dire avec certitude s'il intervient comme activateur ou seulement comme « intensificateur » de la luminescence de la chaux éteinte.

RÉSULTATS QUALITATIFS

Les corps luminescents préparés se répartissent en quatre séries principales ; il s'agit d'oxyde de calcium activé par :

1. le plomb,
2. le plomb et le manganèse,
3. le plomb et le praséodyme,
4. le plomb et le samarium.

J'ai étudié, en outre, quelques échantillons activés au plomb et à l'euporium, ce qui m'a permis de vérifier et de préciser certaines hypothèses déduites de l'étude des substances ci-dessus.

Les concentrations en métal activateur (évaluées par rapport au poids de chaux finalement obtenu) varient de $3 \cdot 10^{-2}$ à $5 \cdot 10^{-5}$ pour le plomb, de 10^{-2} à 10^{-5} pour le manganèse et de $5 \cdot 10^{-3}$ à 10^{-5} pour les terres rares.

Après excitation par l'arc au mercure sous basse pression (dont l'émission principale est constituée par la radia-

tion $\lambda = 2\,537\text{ \AA}$), tous les corps étudiés présentent une vive phosphorescence, de couleur blanchâtre pour les produits au plomb seul, orangée pour ceux au Pb-Mn, rougeâtre pour ceux au Pb-Pr, jaune-orangé enfin pour les substances qui contiennent du samarium ou de l'euporium.

Sous la même excitation, tous les corps renfermant du plomb donnent une émission intense dans le proche ultraviolet.

Lorsqu'on les excite en lumière de Wood (c'est-à-dire pratiquement par la radiation $\lambda = 3\,650\text{ \AA}$), les « phosphors » activés au plomb présentent une forte fluorescence jaune, à condition que la teneur en métal lourd soit élevée (au moins 0,1 %). On observe, dans les mêmes conditions, une fluorescence rouge intense quand l'oxyde de calcium contient du praséodyme.

CHAPITRE II

La sensibilisation dans les substances luminescentes à l'oxyde de calcium

LUMINESCENCE SENSIBILISÉE

Dans l'étude théorique de la luminescence (Cf. Introduction), on a envisagé uniquement le cas où l'électron responsable de la transition radiative retourne effectivement au centre dont il est originaire. Alors, le spectre de l'émission, ainsi que celui des radiations capables d'exciter le « phosphor » (spectre d'excitation) sont caractéristiques de l'activateur constituant le centre de luminescence.

Il peut arriver, cependant, que l'absorption de la lumière excitatrice se fasse non plus dans le centre, mais dans le réseau de base lui-même. Par un mécanisme qui reste à préciser, il se produit un transfert de l'excitation du réseau au centre qui s'ionise à son tour. L'émission lumineuse qui accompagne le retour du système à son état fondamental est caractéristique du centre ; le spectre d'excitation est celui du réseau.

Un phénomène analogue, désigné sous le nom de « sensibilisation », peut se produire si le corps luminescent contient deux types de centres dus, par exemple, à des impuretés différentes. L'excitation s'effectue alors dans les centres du premier type (sensibilisateurs) et l'émission dans les centres du second (activateurs proprement dits).

Il est assez rare que le transfert de l'énergie absorbée par le sensibilisateur soit total. En général, il n'est que partiel et c'est l'étude et l'interprétation des spectres d'émission et d'excitation qui permet de préciser le rôle joué par chacun des centres et l'importance des interactions qui les lient.

OBTENTION DES SPECTRES D'ÉMISSION

Pour obtenir le spectre de l'émission de fluorescence, il suffit simplement de former sur la fente du spectrographe l'image du corps luminescent maintenu sous excitation continue. Le rayonnement excitateur doit être sensiblement monochromatique, ce qu'on réalise à l'aide d'un dispositif optique comprenant un arc à mercure moyenne pression et un monochromateur en quartz Leiss. Les radiations utilisées sont les raies 3 650, 3 341, 3 130, 3 023, 2 804 et 2 537 Å du mercure.

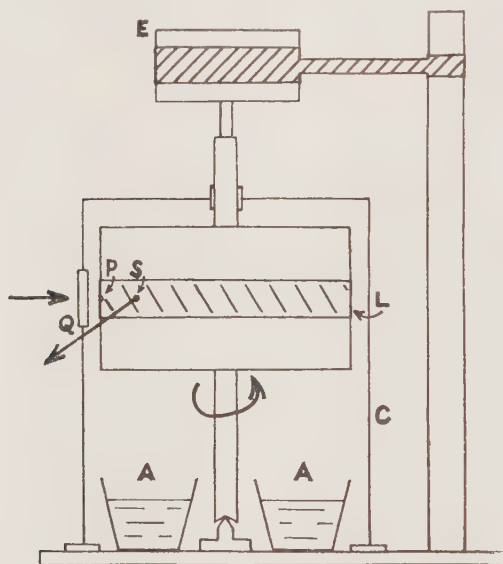


FIG. 4.

J'ai employé habituellement un spectrographe à optique de quartz, ouvert à $f/9$ environ, d'une dispersion suffisante, même dans le visible ; il a l'avantage de permettre l'enregistrement sur un seul cliché des radiations comprises entre 3 200 et 6 800 Å. Pour l'analyse des raies d'émission des terres rares, je me suis servi d'un spectrographe Huet, à deux prismes de verre, d'ouverture $f/8$, donnant une plus grande dispersion.

Les spectres ont été photographiés le plus souvent sur des plaques Kodak II F, qui ont une grande sensibilité dans l'orangé et le rouge. Cependant, pour l'étude précise

d'émissions peu intenses, j'ai utilisé des plaques Altipan fabriquées spécialement par la Société Lumière.

L'obtention des spectres d'émission de phosphorescence présente de sérieuses difficultés en raison de la faible intensité de la lumière émise. Ne disposant que du spectrographe de faible ouverture décrit plus haut, j'ai dû réaliser, pour éviter les temps de pose excessifs, un montage permettant l'enregistrement continu des spectres (6).

Le corps à étudier est fixé sur un ruban adhésif L qu'on enroule ensuite sur un cylindre métallique vertical (figure 4). Ce cylindre est entraîné, à l'aide d'un petit moteur électrique E, d'un mouvement de rotation dont la vitesse est d'un tour en 30 minutes. Dans ces conditions, si l'on excite la bande luminescente en un point P et si l'on prend ce point pour origine, le déclin de la phosphorescence se trouve matérialisé à chaque instant le long d'un cercle du cylindre. Pour obtenir le spectre d'émission à un instant quelconque du déclin, il suffit de diriger l'axe du spectrographe sur le point correspondant S de la bande luminescente. Dans l'expérience présente, le temps de déclin choisi est de 4 minutes, l'excitation étant faite au moyen d'une lampe à mercure basse pression qui donne presque exclusivement la radiation $\lambda = 2\,537 \text{ \AA}$.

De cette façon, l'enregistrement des clichés, réalisé sur plaques Kodak II F, exige des temps de pose ne dépassant pas 30 à 40 heures. Il est nécessaire, pendant ces poses, de protéger la chaux de l'action du gaz carbonique et de la vapeur d'eau atmosphériques. On y parvient en enfermant le cylindre dans une enceinte étanche C, transparente aux radiations du proche UV et dans laquelle on place des substances absorbantes convenables A. Une fenêtre en quartz Q permet le passage du rayonnement excitateur.

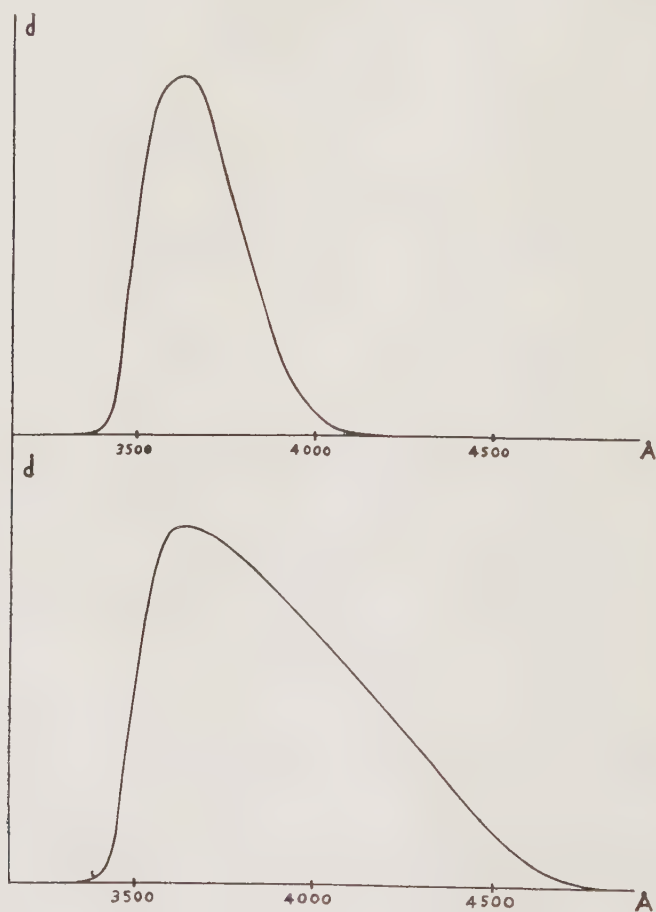
INTERPRÉTATION DES SPECTRES D'ÉMISSION

Les spectrogrammes obtenus sont constitués d'un certain nombre de bandes et de raies qu'on peut généralement attribuer sans ambiguïté à tel ou tel activateur. En particulier, il est facile de distinguer l'émission due aux métaux des terres rares qui, contrairement à la plupart des autres activateurs, possèdent la propriété de donner dans de nombreuses substances luminescentes, un spectre de raies. Cela est dû au fait que les électrons responsables des transitions radiatives, se trouvent appartenir à une couche électronique interne (couche 4f) entourée d'une couche complète (celle du xénon avec 2 électrons s et 6 électrons p)

qui la protège des perturbations venant du réseau ; les niveaux d'énergie correspondants restent discrets et le spectre résultant est un spectre de raies.

Examinons les principaux résultats obtenus.

1. *Emission due aux centres plomb.* — L'émission des substances contenant du plomb comprend une bande ultraviolette caractéristique. Celle-ci s'étend de 3 400 à 4 200 Å ;



F(g. 5.

son maximum est situé vers 3 650 Å. En phosphorescence son intensité varie peu avec la concentration ; elle est très forte dès les plus faibles teneurs en activateur (10^{-5} environ). Cette bande apparaît aussi en fluorescence, mais, lorsqu'on l'excite par la radiation 2 804 Å, elle se prolonge jusqu'à

4 800 Å environ, comme on peut le voir sur la figure 5 où sont représentés les enregistrements microphotométriques obtenus dans les deux cas.

Une deuxième bande peut être aussi attribuée au plomb. Elle va du bleu (4 700 Å environ) au rouge, en présentant un maximum aplati vers 6 500 Å (figure 6). Elle est particulièrement forte en fluorescence lorsqu'on excite en lumière de Wood des corps à forte teneur en plomb, qui apparaissent alors avec une couleur jaune intense. Dans ce dernier

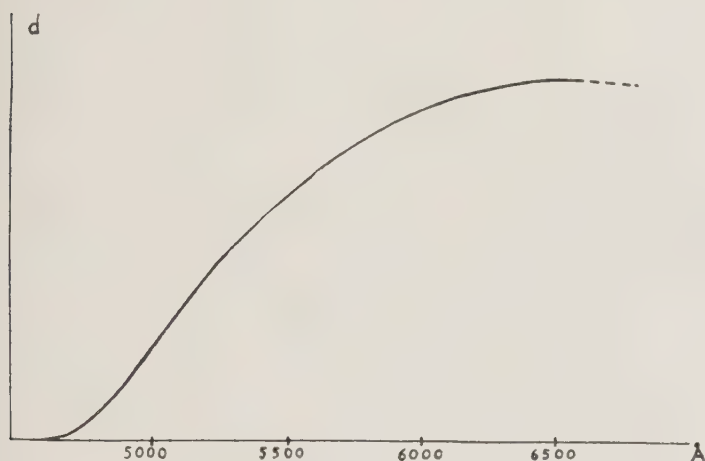


FIG. 6.

cas, elle se trouve encore renforcée si la substance contient également du praséodyme. En phosphorescence, elle ne s'observe que pour des concentrations en plomb supérieures à 0,05 % ; l'addition d'un second activateur modifie beaucoup son intensité, la bande disparaît totalement dans le cas du samarium et du praséodyme alors qu'elle est plus ou moins affaiblie dans celui du manganèse.

Il est nécessaire d'insister sur l'extrême sensibilité des propriétés optiques de la chaux à l'influence du plomb. Dès les concentrations les plus faibles, ce métal provoque l'apparition d'une émission UV importante et il est particulièrement difficile d'obtenir un échantillon de CaO qui ne soit pas faiblement luminescent. Cette constatation explique les résultats des premiers expérimentateurs (*) qui, comme

(*) L'étude de l'émission du corps CaO(Pb) a été faite il y a longtemps déjà (11). Malheureusement, les méthodes et conditions de préparation utilisées sont trop compliquées et trop peu rigoureuses pour qu'il soit possible d'accepter tels quels les résultats publiés.

SCHELLENBERG (7), trouvèrent que l'émission UV de la chaux est, à très peu près, indépendante de la nature de l'activateur introduit, tant au point de vue de sa position spectrale que de la nature du rayonnement excitateur, et aussi ceux de EWLES qui, après avoir supposé que l'émission résolue qu'il obtenait à la température de l'air liquide, était due au réseau de la chaux (8), fut amené, après des essais rigoureux de purification, à l'attribuer aux traces de plomb présentes dans les produits de préparation (9). Actuellement, le spectre d'émission de CaO(Pb) est bien caractérisé (5, 10).

On sait que ce sont les ions Pb^{++} qui constituent le « noyau » des centres de luminescence. Il convient de rechercher comment un seul activateur peut donner lieu à l'émission de deux bandes différentes, car il n'apparaît généralement qu'une seule bande correspondant à un état excité bien déterminé du centre. Il est difficile, dans le cas présent, d'invoquer un dédoublement de l'état excité ; ce dédoublement serait, en effet, trop important pour être dû aux interactions du milieu environnant. L'hypothèse la plus plausible consiste donc à attribuer chaque bande d'émission à un centre de nature différente. LENARD distingue ces centres par leurs propriétés électriques, mais les observations effectuées sur les produits étudiés ici, en particulier sur l'influence de la concentration en plomb, permettent de penser qu'ils se différencient plutôt dans le degré d'association des ions activateurs (15).

On peut admettre alors que la bande UV est due aux centres constitués à partir d'un seul ion Pb^{++} et la bande jaune à des centres qui font intervenir deux ou même plusieurs ions Pb^{++} . Ou encore, on peut dire qu'un ion Pb^{++} émet la bande UV s'il n'existe que des ions du réseau à l'intérieur de la zone qui définit le centre ; il émet la bande jaune si, dans cette même zone, il se trouve au moins un autre ion Pb^{++} . Dans ces conditions, il est permis de supposer que la perturbation apportée par la présence de deux ions Pb^{++} voisins, ne provoque pas un déplacement des niveaux du centre, mais une modification des probabilités des transitions (12), cette hypothèse, qui explique la similitude de nombreuses propriétés des centres UV et jaunes, permettant d'interpréter également le fait général d'après lequel une augmentation de la teneur en activateur, qui accroît le nombre des centres multiples, renforce en même temps l'émission de la bande de plus grande longueur d'onde (13).

2. *Emission due aux centres manganèse.* — L'émission des corps activés au plomb et au manganèse contient, à côté du spectre du plomb, une bande orangée assez large, allant de 5 400 à 6 700 Å environ, avec un maximum situé vers 5 900 Å (figure 7). En phosphorescence, la bande est

intense lorsque la concentration en manganèse est forte (elle se substitue alors complètement à l'émission visible du plomb), mais elle s'affaiblit quand cette concentration décroît ; elle est présente, aussi, en fluorescence. Il est indispensable, pour obtenir cette bande, que le « phosphor » contienne du plomb ; mais il suffit de traces de cet élément pour la faire apparaître (14).

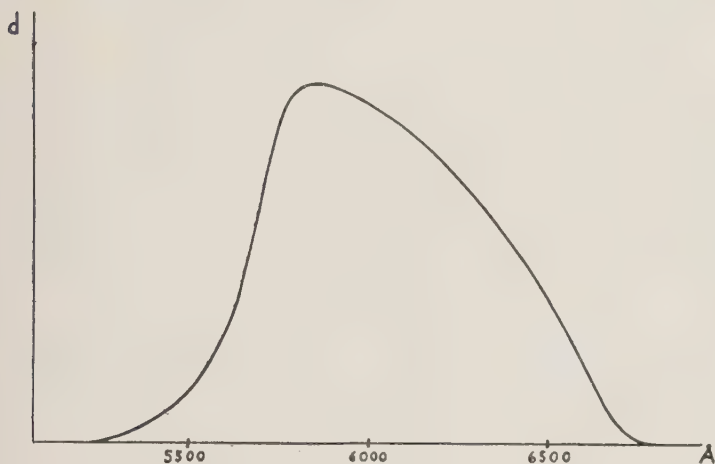


FIG. 7.

L'émission orangée du manganèse s'observe dans un grand nombre de substances contenant cet activateur et elle semble être relativement indépendante du corps de base. On interprète ce fait, comme dans les terres rares, en remarquant que la transition radiative est due aux électrons d'une couche électronique interne, protégée des interactions du réseau.

LINWOOD et WEYL ont admis, dans leur étude sur la luminescence du manganèse dans les verres (16), que l'émission observée est due à un groupe de coordination comprenant l'impureté et les anions qui l'entourent. Cette émission est constituée généralement de deux bandes, l'une verte, l'autre orangée, et les auteurs proposent d'attribuer la bande de plus grande longueur d'onde à celui des groupes dans lequel le manganèse a le plus grand nombre de coordination. Dans les substances à la chaux, seule la bande orangée est émise ; on trouve, par ailleurs, qu'en position de substitution, l'ion Mn^{++} forme, dans leur réseau, un groupe dans lequel le nombre de coordination est élevé, plus élevé qu'en position interstitielle (égal à 6 comme dans

les exemples cités par LINWOOD et WEYL). Ce rapprochement conduit à admettre que l'ion Mn^{++} doit remplacer un ion Ca^{++} , ce qui peut s'expliquer par la faible valeur de son rayon.

3. *Emission due aux centres praséodyme.* — Le spectre émis par les « phosphors » contenant du praséodyme, est constitué de raies plus ou moins fines. L'aspect de ce spectre varie avec les conditions d'excitation, de sorte qu'on peut distinguer :

— Un spectre primaire. Il s'observe dans l'émission de phosphorescence des corps activés au plomb et au praséodyme. Son intensité dépend fortement de la teneur en plomb (dès la concentration 0,05 %) ; l'expérience ne permet cependant pas d'affirmer, comme pour le manganèse, que la présence de cet élément soit nécessaire pour produire l'émission de la terre rare. Dans la fluorescence obtenue par excitation en lumière de Wood, ce spectre apparaît toujours, mais avec une très faible intensité.

— Un spectre secondaire. Il est émis lorsqu'on excite par la radiation 3 130 Å du mercure. Son comportement est absolument indépendant de la présence du plomb. Il doit être regardé comme représentant une fluorescence spécifique du centre praséodyme.

On sait depuis longtemps déjà, que le praséodyme est un activateur important de la luminescence de la chaux. Dès 1909, URBAIN (17) et BRÜNINGHAUS (18) citent les raies les plus intenses obtenues par excitation cathodique. Leurs résultats sont confirmés et complétés plus tard par TOMASCHKE (19) qui, utilisant l'excitation par la lumière UV, classe les raies d'émission en deux « groupes » attribués, suivant les idées de LENARD (20), à deux valences différentes du praséodyme. L'étude vraiment complète du spectre du praséodyme dans la chaux n'est faite, cependant, qu'en 1932, par EVERT (21). Expérimentant sur des échantillons préparés dans diverses conditions et avec des produits d'origines différentes, cet auteur constate, lui aussi, l'existence de deux spectres d'émission entre lesquels se répartissent les raies connues. Malheureusement, dans les tableaux qu'il donne, il ne spécifie pas exactement les conditions expérimentales ; aussi, est-il difficile de trouver des analogies profondes entre son classement et celui qu'on peut tirer de l'étude de mes échantillons. Du moins, il élimine lui-même l'influence d'une impureté ou celle, invraisemblable, de deux formes cristallines de CaO .

Le tableau ci-après donne la liste des raies obtenues, avec le classement proposé par EVERT et les intensités de ces raies dans les deux spectres que j'ai observés.

SPECTRE D'ÉMISSION DU PRASEODYME DANS LA CHAUX

λ	Sp. prim.	Sp. sec.	Class. Evert	Groupe	λ	Sp. prim.	Sp. sec.	Class. Evert	Groupe
4 687		tff	a	O	5 614	tf	f	a	A
4 739		tff	a	O	5 674	tff	tff	p	B
4 768		tff	p	O	5 721	tff	tff	p	B
4 777		f	a	C	5 743		tff		O
4 820		m	a	C	5 820	tff	tff		O
4 837		tff	p	O	5 888	tf	tf	p	B
4 866	F	F	p	B	5 932	tff	tff		O
4 879		f	a	C	5 957	tff	tF	a	A
4 890	f	tf	p	D	5 979	tf	tf	p	B
4 917	f	f	a	B	6 026		m	a	C
4 928	f	f	p	B	6 043	m	m	p	B
4 939	tf	tf	p	B	6 068	tF	tF	p	B
4 958	tff	tff		O	6 095	tf	tf	p	B
4 971		m	a	C	6 113		m	a	C
4 989	f	tf	p	D	6 137	m	f	p	D
5 015	tf	f	a	A	6 187	m	tF	a	A
5 063	tff	f	a	A	6 217	f	f	a	B
5 089		tff	p	O	6 260	tF	tF	p	B
5 096		m	a	C	6 285		tff	p	O
5 146		f	a	C	6 335	F	F	p	B
5 170	f	f	p	B	6 377		m	a	C
5 210	tff	f	a	A	6 397	m	m	a	B
5 238		tff	a	O	6 447	tf	tf	p	B
5 258	tf	f	a	A	6 467	f	F	a	A
5 295	tf	tf	p	B	6 546	f	f	a	B
5 354	tf	tf		B	6 595	tf	f	a	A
5 372		tff	a	O	6 645		tff	a	O
5 424	tf	tf	a	B	6 667		tff	p	O
5 481	tf	tf	a	B	6 721	tf	f	a	A
5 520	f	f	p	B	6 756	tf	tf	p	B
5 553	tff	tf	a	A	6 826		f	a	C
5 569	f	f	p	B	6 909	tf	f	a	A

tff : extrêmement faible

tf : très faible

f : faible

m : moyen

F : intense

tF : très intense

a : « spectre accessoire » d'Evert

p : « spectre principal » d'Evert

O : raies très faibles qui ne peuvent être classées avec certitude.

On voit que, d'une façon générale, les raies émises par mes échantillons ont été notées par EVERT. Seules, quelques-unes, très faibles, ont pu échapper à son examen. Si on classe les raies en 4 groupes comprenant :

A) les raies qui sont plus intenses dans le spectre secondaire que dans le spectre primaire ;

B) les raies d'intensité comparable dans les deux spectres ;

C) les raies qui n'apparaissent que dans le spectre secondaire ;

D) les raies qui sont plus faibles dans le spectre secondaire que dans le spectre primaire ;

on s'aperçoit qu'on peut faire les remarques suivantes :

— toutes les raies du spectre primaire existent dans le spectre secondaire ;

— les raies classées dans le « spectre principal » par EVERT se placent ici dans les groupes B et D ;

— la plupart des raies classées par EVERT dans le « spectre accessoire » se rangent ici dans les groupes A et C.

Le fait qu'on n'observe pas de variation de la position spectrale des raies entre les deux spectres permet de conclure que toutes les raies observées sont dues aux mêmes transitions électroniques, mais que le changement des conditions de l'excitation perturbe profondément les probabilités de ces transitions. Il n'est pas possible d'invoquer ici l'hypothèse de l'existence de centres différents, comme on l'a fait pour l'émission du plomb, les variations de la concentration en praséodyme ayant une influence identique sur les deux spectres. Il est plus plausible d'admettre la présence d'un seul type de centres constitués essentiellement par l'ion Pr^{+++} . Cet ion, comme le montrent les mesures d'absorption (22), possède à l'état isolé un schéma de termes relativement simple. Lorsqu'il est incorporé dans le réseau de la chaux, il a un schéma beaucoup plus compliqué, par suite des interactions qui perturbent profondément chaque niveau ; ceci provoque l'émission d'un grand nombre de raies dont une faible partie seulement a pu être classée (26).

En fait, les niveaux qui donnent naissance aux transitions radiatives ne sont pas les plus élevés dans le centre et il peut exister, au-dessus d'eux, des niveaux supérieurs accessibles à l'électron au moment de l'excitation. Dans le cas du praséodyme, il est vraisemblable qu'il existe deux niveaux supérieurs différents, atteints par l'électron, l'un quand l'absorption a lieu dans le centre lui-même (fluores-

cence), l'autre s'il se produit un transfert d'énergie d'excitation ou si l'électron provient de la bande de conduction (fluorescence sensibilisée, phosphorescence). La transition (non radiative) qui aboutit ensuite aux divers niveaux donnant lieu enfin à l'émission se fait évidemment avec une probabilité différente suivant qu'elle part du niveau de phosphorescence ou du niveau de fluorescence propre. On conçoit ainsi que les probabilités globales d'émission, donc les intensités des raies, dépendent du niveau supérieur atteint en premier lieu par l'électron et, par suite, du mode d'excitation.

4. *Emission due aux centres samarium.* — La phosphorescence visible des corps contenant du samarium est constituée par les raies d'émission caractéristiques de cette impureté. Son intensité, comme on l'a déjà observé (19), est très forte, même si on fait varier dans de larges limites la concentration de l'activateur, et elle est relativement indépendante de la présence du plomb. Le spectre observé se compose principalement de deux « doublets » très intenses, situés l'un vers 5 680-5 760 Å, l'autre vers 6 050-6 150 Å, et d'un groupe de raies diffuses dans la région 6 300-6 800 Å (23, 27) ; on obtient un spectre identique en fluorescence.

Contrairement à celle du praséodyme, l'émission du samarium a lieu même en l'absence de plomb. Il semble possible de rapprocher ce fait des propriétés optiques que présentent les sels de cet élément. Le samarium, ainsi que le gadolinium et ses voisins immédiats (c'est-à-dire europium, terbium et dysprosium) constituent un groupe de métaux dont les sels sont photoluminescents à l'état pur ; les sels des autres terres rares ne peuvent l'être qu'en solution liquide ou solide. Dans le même ordre d'idées, on peut penser que le samarium et l'euporium (qui se comporte dans la chaux d'une façon tout à fait analogue au samarium) forment dans le réseau de base des centres isolés et bien protégés de ses interactions ; par contre, le praséodyme, et surtout le plomb et le manganèse, constituent, vraisemblablement, des centres relativement étendus, faisant intervenir des éléments appartenant au réseau lui-même.

5. *Emission d'origine inconnue.* — Lorsqu'on excite par la radiation 2 804 Å les corps contenant 0,1 % de praséodyme et très peu de plomb (moins de 0,01 %), on observe une fluorescence de teinte bleu-vert dont le spectre est constitué par une bande large, s'étendant pratiquement de 3 800 à 6 400 Å, avec un maximum aplati vers 4 600 Å (figure 8). Cette bande a été décelée, dans les mêmes conditions d'excitation, dans l'émission de certaines substances au plomb-samarium et aussi dans celle du corps à 0,05 % de plomb seul soumis

à l'action d'un bombardement électronique intense. Il est difficile de lui attribuer une origine sûre. Il est à noter, cependant, que la présence de praséodyme lui donne une intensité qu'elle n'atteint jamais autrement.

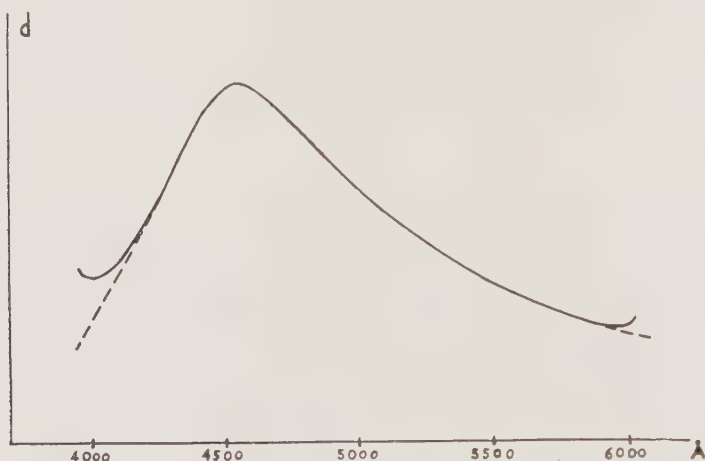


FIG. 8.

OBTEINTION DES SPECTRES D'EXCITATION

J'ai procédé à l'enregistrement des spectres d'excitation à l'aide des dispositifs expérimentaux décrits ci-dessous.

Dans le cas de la phosphorescence, j'ai utilisé une méthode spectrographique. La lumière excitatrice est issue d'une lampe à hydrogène (200 mA, 900 V) qui a l'avantage de fournir un spectre continu d'intensité appréciable jusqu'à l'UV extrême (24). En fait, cette intensité croît à partir du visible pour atteindre un maximum vers 2 200 Å, mais la dispersion du spectrographe utilisé (spectrographe Hilger, ouvert à f/10 environ) est telle que, dans le plan-image de l'appareil, l'énergie reçue par millimètre varie peu dans la partie intéressante du spectre. L'écran luminescent est obtenu en étendant la substance finement pulvérisée sur une plaque de verre recouverte d'un liant.

L'expérience s'effectue de la façon suivante. On dispose la plaque portant le corps à étudier dans le châssis du spectrographe et on excite pendant un certain temps par le rayonnement du tube à hydrogène ; puis on retire l'écran, qui est devenu localement lumineux dans la région où s'est formé le spectre des radiations excitatrices, et on l'applique contre

l'émulsion d'une plaque photographique de sensibilité spectrale appropriée. On fait ainsi deux séries d'enregistrements, l'une relative à l'émission UV, l'autre à l'émission visible des « phosphors ». On utilise, dans le premier cas, des plaques non sensibilisées Guillemot Super-Fulgur et, dans le second, des plaques panchromatiques Lumière Super-Panchro, en interposant entre écran et émulsion le filtre Wratten N° 16 qui absorbe les radiations de longueurs d'onde inférieures à $5\,100\text{ \AA}$.

Dans ces conditions, il a été possible, avec des temps d'excitation et de pose acceptables, d'obtenir des clichés convenables pour la plupart des substances étudiées. Pour certaines d'entre elles, cependant, qui ont une émission visible particulièrement faible, il a fallu faire appel à une source excitatrice plus puissante, constituée par un arc à électrodes de graphite fonctionnant sous forte intensité ; la présence de bandes d'émission rend malheureusement les interprétations plus délicates.

Le montage s'applique mal à l'analyse des spectres d'excitation de fluorescence, à cause de la présence, pendant l'enregistrement, de la lumière excitatrice. On peut l'utiliser, cependant, si on se limite à l'étude de l'émission de longueur d'onde supérieure à $5\,500\text{ \AA}$, en interposant simplement le filtre Wratten 16 entre l'écran et la plaque photographique. De cette façon, et au prix de quelques précautions supplémentaires, il est possible d'obtenir des clichés très acceptables pour l'émission visible de presque toutes les substances préparées. On peut vérifier et compléter les résultats par l'observation visuelle de la lumière émise sous l'action du rayonnement monochromatique provenant d'un arc au mercure de grande intensité.

Dans l'étude de l'excitation de la fluorescence UV, un autre inconvénient est dû à la fluorescence du support, qui se superpose à celle du produit luminescent. On l'évite en modifiant le montage de façon à utiliser la substance sans liant, dans une petite coupelle. Le spectrographe est remplacé par un monochromateur Leiss et la plaque photographique par un photomultiplicateur RCA 1P21. La lumière émise est filtrée par un écran bleu (zone de transmission : $3\,600$ à $5\,300\text{ \AA}$) ; on élimine en outre la lumière excitatrice diffusée au moyen d'un filtre Wratten 2B à l'esculine disposé devant la photocathode. Le courant est mesuré par un micro-ampèremètre sensible.

INTERPRÉTATION DES SPECTRES D'EXCITATION

Les résultats donnés par l'étude des spectres d'excitation forment un ensemble complexe qu'il convient d'analyser méthodiquement

A. — Excitation de la phosphorescence.

1. *Cas des produits au plomb seul.* — Les émissions UV et visible de ces corps possèdent le même spectre d'excitation, bien caractéristique. Il s'étend dans un large domaine de longueur d'onde et comprend (figure 9) :

— une bande à 2 700 Å, ayant une arête nette du côté du proche UV ;

— une bande plus intense et plus large, maximum à 2 600 Å ;

— une bande, liée à la précédente, large, dont le maximum est situé vers 2 450 Å ;

— une bande large, moins intense, présentant un maximum vers 2 150 Å ;

— une bande peu intense, de maximum 1 900 Å, qui se prolonge dans l'extrême UV.

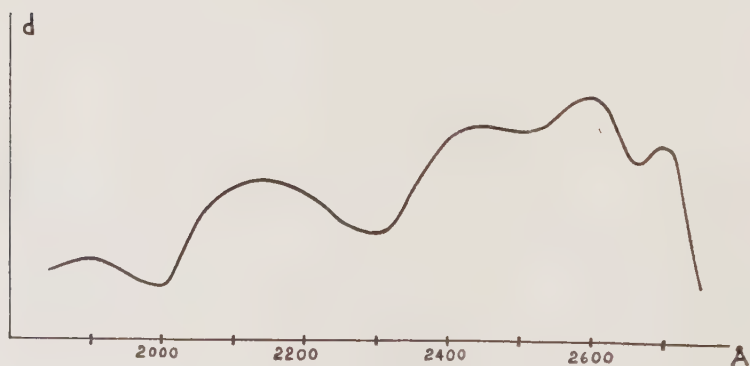


FIG. 9.

Cette dernière bande est manifestement due au réseau et représente l'absorption fondamentale relative aux électrons de la bande remplie supérieure. Les quatre autres sont dues aux centres d'impureté. Leur ensemble, qu'on obtient invariablement sur les clichés se rapportant à l'émission UV du plomb, est caractéristique de l'excitation de cet activateur ;

on l'appellera pour simplifier le « spectre d'excitation du plomb ».

2. *Cas des substances à deux activateurs.* — On sait que l'émission du manganèse n'apparaît qu'en présence de plomb ; son spectre d'excitation, alors, est celui du plomb (14). Ce cas est un exemple typique de sensibilisation (14).

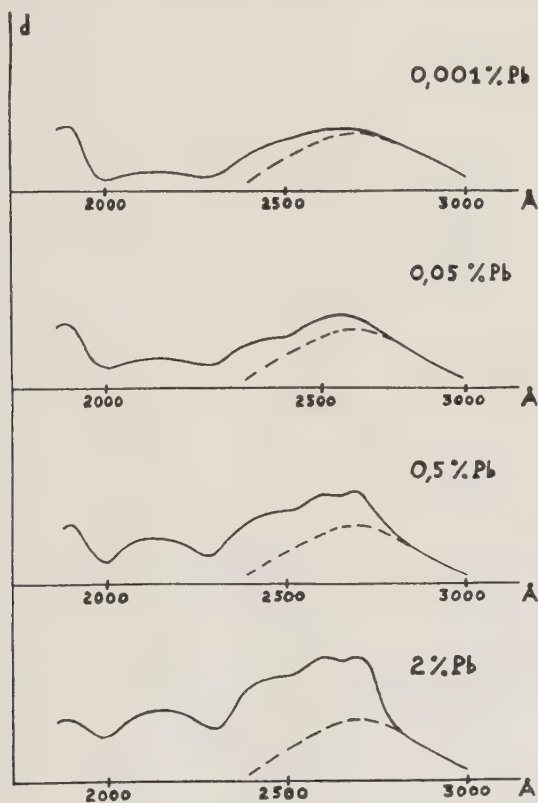


FIG. 10.

L'ensemble des radiations qui excitent, en présence de plomb, la luminescence du praséodyme, semble résulter de la superposition de deux spectres (figure 10) : l'un d'entre eux est le spectre d'excitation du plomb, l'autre une bande large s'étendant de 3 200 à 2 400 Å, avec un maximum voisin de 2 700 Å. Aux très faibles teneurs en plomb, cette dernière bande, ainsi que celle du réseau, sont largement prépondérantes. A mesure que la concentration en plomb croît le spectre d'excitation de cet élément s'intensifie et finit par

prédominer (25) : il ne subsiste alors plus de la première bande que son extrémité du côté du visible. Il semble qu'on puisse attribuer sans erreur la bande $\lambda = 2\,700\text{ \AA}$ aux ions Pr^{+++} , bien qu'on n'ait pu le vérifier de façon certaine sur un « phosphor » au praséodyme seul, à cause de la sensibilisation produite par les traces de plomb résiduelles. La position de cette bande permet de situer le niveau fondamental du centre praséodyme à 4,6 eV au-dessous de la bande de conduction : on voit que cette distance est assez grande pour rendre plausible l'existence de deux niveaux excités supérieurs de l'ion Pr^{+++} dont la présence expliquerait, comme on l'a vu, la dualité des spectres d'émission de cet activateur.

Il est facile d'obtenir un corps très lumineux ne contenant que du samarium ou de l'euporium : son spectre d'excitation comprend alors uniquement la bande du réseau à $1\,900\text{ \AA}$. En introduisant du plomb, puis faisant croître sa concentration, on observe tout d'abord l'apparition progressive et finalement la prédominance du spectre d'excitation de cet élément. On voit que le plomb joue ici encore le rôle de sensibilisateur, mais d'une façon moins absolue que dans les cas précédents : l'émission de la terre rare peut se manifester sans son intervention.

B. — Excitation de la fluorescence.

Le spectre d'excitation de la fluorescence de tous les corps contenant du plomb possède un groupe de bandes de position fixe, mais dont les intensités relatives varient fortement avec la nature et la concentration des activateurs introduits. Ces bandes ont des maxima situés à $3\,700$, $3\,400$, $2\,850$ et $2\,350\text{ \AA}$. Elles constituent ce qu'on peut appeler le « spectre d'excitation de la fluorescence du plomb » (*), mais l'émission qui leur correspond dépend, du fait de la sensibilisation, de la nature du second activateur.

L'examen des résultats conduit aux constatations suivantes (figure 11) :

1. L'excitation par les radiations de la bande $\lambda = 3\,700\text{ \AA}$ donne toujours l'émission jaune du plomb. Dans le cas des substances au plomb et au plomb-praséodyme, la fluorescence est intense, la bande $\lambda = 3\,700\text{ \AA}$ est alors la plus importante de tout le spectre d'excitation. Pour CaO (Pb - Sm) et CaO (Pb - Mn) , l'émission du plomb est accompagnée de celle du samarium ou du manganèse : la bande d'excitation $\lambda = 3\,700\text{ \AA}$ s'affaiblit par rapport à la bande $\lambda = 3\,400\text{ \AA}$.

(*) Dans une note parue récemment, EWLES et LEE (10) donnent sur la position des bandes d'excitation du plomb, des nombres qui sont en bon accord avec les miens.

2. L'excitation à 3 400 Å donne, en général, l'émission du second activateur : samarium, manganèse, praséodyme. Toutefois, la bande jaune s'observe également s'il s'agit de produit au plomb seul et au plomb-praséodyme (dans ce dernier cas, pour les fortes teneurs en plomb). On obtient, de plus, l'émission UV classique, avec une faible intensité.

3. L'irradiation dans la bande 2 850 Å excite l'émission visible des « phosphors » d'une façon tout à fait analogue à celle de la bande 3 400 Å, mais avec une intensité moindre. Elle donne, en outre, la bande UV du plomb qui, ainsi qu'on l'a vu, s'étend alors jusqu'à 4 800 Å environ : l'intensité de cette bande varie avec la concentration en plomb et passe par un maximum pour une teneur en activateur de 1 %.

4. L'excitation à 2 350 Å fournit seulement, et sous une faible intensité, la bande UV du plomb.

A ces observations, on peut ajouter les suivantes :

1. Chez les substances activées au plomb et au plomb-manganèse à haute teneur en plomb, on observe une luminescence visible importante lorsqu'on les irradie par un rayonnement situé dans une zone qui se superpose en gros au spectre d'excitation de la phosphorescence. Cette émission est due, sans doute, à la recombinaison immédiate, avec les centres vides, des électrons excités, sans passage intermédiaire par les pièges électroniques.

2. L'intensité de l'émission visible n'est généralement importante que si la concentration en plomb est élevée. La fluorescence UV, au contraire, est intense même si la concentration varie dans de larges limites. On a là un fait analogue à celui observé en phosphorescence.

3. Le praséodyme et le samarium possèdent une bande propre d'excitation de fluorescence (25). Celle du praséodyme s'étend de 3 250 à 2 850 Å, avec un maximum à 3 050 Å, et correspond, comme on l'a vu, à l'émission du spectre secondaire de cet activateur : elle est intense pourvu qu'il n'y ait pas trop de plomb (moins de 0,5 %) et assez de praséodyme (plus de 0,1 %). La bande du samarium, elle, est assez faible et se situe vers 2 150 Å.

4. L'excitation de l'émission bleu-vert d'origine non précisée se fait dans une bande large débutant vers 2 800 Å, maximum à 2 700 Å et se prolongeant jusqu'à l'extrême UV.

On peut conclure de l'étude des spectres d'excitation que le plomb se révèle un métal particulièrement actif lorsqu'il est incorporé dans la chaux. Il s'y comporte de deux façons. Comme activateur, il donne sa luminescence propre,

UV et jaune ; comme sensibilisateur, il transmet aux autres activateurs, tout au moins en partie, l'énergie qu'il absorbe pendant l'excitation.

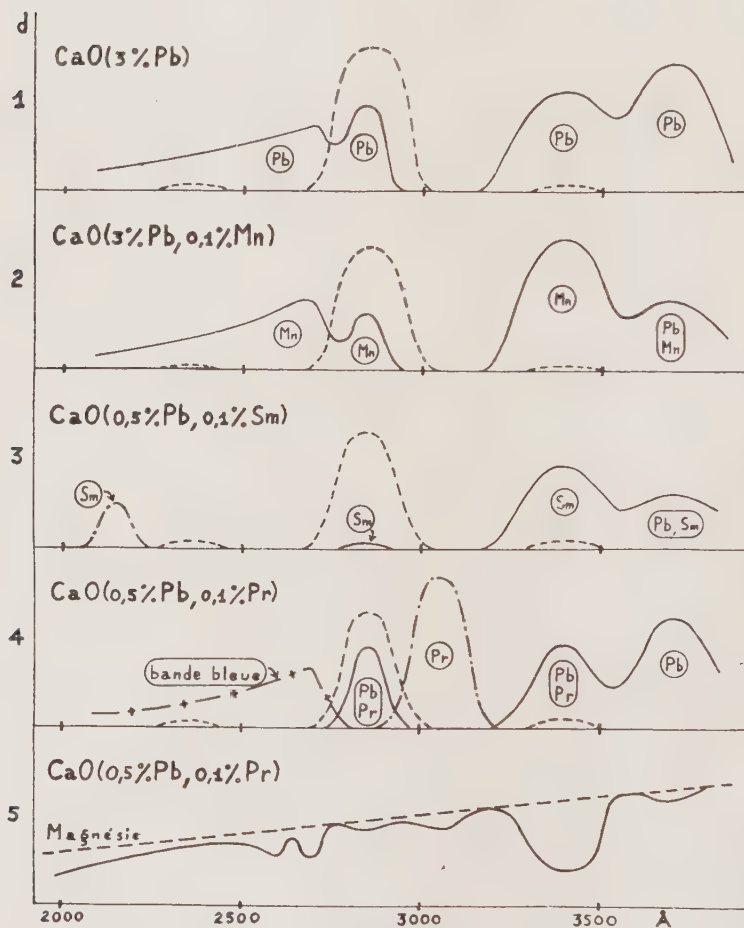


FIG. 11.

Pour chaque bande d'excitation,
l'émission visible excitée est indiquée dans un cercle.
Le spectre d'excitation de la bande UV du plomb
est figuré en pointillé.

SPECTRES D'ABSORPTION DES CORPS LUMINESCENTS

Il est intéressant de pouvoir comparer aux spectres d'excitation les spectres d'absorption qui leur correspondent. En fait, il est difficile d'enregistrer directement le spectre d'absorption d'une poudre : si l'on fait traverser par le faisceau lumineux une couche même très mince de la substance, on obtient un affaiblissement à peu près uniforme de l'intensité de toutes les radiations du spectre, affaiblissement dans lequel il n'est pas possible de distinguer les bandes sélectives d'absorption. Il apparaît préférable d'opérer indirectement, en analysant le spectre de la lumière diffusée après absorption par la surface du corps étudié.

Dans ce but, on forme simplement une image du tube à hydrogène sur l'écran luminescent incliné à 45° par rapport à la direction du faisceau incident et l'on enregistre le spectre de la lumière diffusée dans la direction normale. Les plaques photographiques employées peuvent être enduites d'un produit fluorescent (éthyl-dihydro-collidine-dicarboxylate de sodium), si l'on désire étudier l'UV lointain. On fait toujours un cliché de comparaison en remplaçant le « phosphor » par un diffuseur (magnésie) qui ne présente pas de bandes d'absorption dans le domaine exploré.

Les spectres obtenus renferment à la fois les bandes qui correspondent à l'excitation de la phosphorescence et de la fluorescence. Leur aspect est très voisin de celui des spectres d'excitation, comme on le voit sur la courbe 5 de la figure 11 qui est relative à un produit contenant 0,5 % de plomb et 0,1 % de praséodyme. Ainsi, dans le cas de $\text{CaO}(\text{Pb})$ on observe les bandes $\lambda = 3\,700$, $3\,400$ et $2\,850 \text{ \AA}$; la deuxième est particulièrement intense et la première à peine perceptible. Aux fortes concentrations en impureté, on voit apparaître les bandes $\lambda = 2\,700$ et $2\,600 \text{ \AA}$, alors que celles à $2\,450$ et $2\,150 \text{ \AA}$ sont difficilement décelables (*). L'introduction d'un second activateur modifie assez peu les résultats. Elle renforce, en général, les bandes $\lambda = 3\,700$ et $2\,850 \text{ \AA}$. Le praséodyme donne, en outre, sa propre bande d'absorption (vers $3\,050 \text{ \AA}$). Les intensités de toutes ces bandes diminuent beaucoup avec la teneur en impuretés.

Les spectres d'excitation et d'absorption se superposent donc d'une façon satisfaisante. Leur examen révèle pourtant des différences notables dans les intensités relatives des bandes qui les composent. Certaines sont fortes en excitation (bandes $\lambda = 3\,700$ et $2\,850 \text{ \AA}$) et faibles en absorption ;

(*) STUDER et FONDA (28) ont publié des enregistrements du spectre d'absorption de $\text{CaO}(\text{Pb})$ qui présentent le même aspect que les miens.

d'autres (bandé à 3 400 Å) ont un comportement inverse. Ces écarts s'expliquent si l'on fait intervenir le « rendement » de la luminescence qui varie, évidemment, avec la position du niveau supérieur atteint par l'absorption et, par conséquent, avec la nature des radiations excitatrices (Cf. Introduction).

TRANSFERT DE L'EXCITATION DANS LES CORPS LUMINESCENTS

L'effet de sensibilisation a été découvert par ROTH-SCHILD (29), sur un sulfure de calcium activé au samarium qu'une addition de bismuth rendait excitable par le proche UV et le visible. L'interprétation de ce phénomène, qui a pourtant donné lieu à de nombreuses recherches, ne peut être, à l'heure actuelle, regardée comme pleinement satisfaisante.

Dans une première étude, ROTH-SCHILD suppose que le rôle du sensibilisateur est d'agir sur le champ atomique créé par les molécules constituant le centre (30), alors que d'autres auteurs proposent d'admettre que le sensibilisateur émet, après excitation, des radiations susceptibles d'exciter à leur tour l'activateur, ou encore qu'il existe, dans le « phosphor », des centres mixtes comportant une association étroite du sensibilisateur et de l'activateur. Toutes ces hypothèses ne résistent pas à l'examen des faits. De la même façon, on doit rejeter une théorie de BUTLER (31) suivant laquelle le sensibilisateur, atteignant dans son état excité un niveau élevé de vibration, serait susceptible de transmettre cette énergie de vibration aux ions voisins du réseau et, de proche en proche, à l'activateur ; celui-ci, grâce à cet apport, parviendrait à un niveau énergétique où il pourrait absorber la radiation excitatrice (le point figuratif se déplacerait alors sur la courbe de l'état fondamental du diagramme d'énergie potentielle). Ce processus n'est confirmé ni par l'étude des rendements de luminescence, ni par celle de l'absorption qui montre d'une façon indubitable que la lumière excitatrice est absorbée entièrement par le sensibilisateur.

Ce dernier fait étant admis, le problème revient à déterminer la façon dont l'énergie d'excitation est transférée du sensibilisateur à l'activateur. Trois interprétations ont été formulées :

1. Le transfert s'effectue par l'intermédiaire des ions du réseau de base. Sous l'effet de l'excitation, un électron d'un centre sensibilisateur passe dans la bande de conduc-

tion ; la lacune correspondante est alors comblée par l'apport d'un électron provenant de la bande remplie supérieure du réseau. Le photoélectron est évidemment mobile dans la bande de conduction, mais la vacance d'électron de la bande remplie (ou « trou positif ») peut également se déplacer dans cette dernière bande suivant un mécanisme décrit par KLASSENS (32) et SCHÖN (33) et qui consiste, en gros, en une transmission du trou positif d'un ion du réseau à son voisin par capture de son électron. Arrivé à proximité de l'activateur, le trou positif se stabilise et, par l'intermédiaire d'une transition non-radiative, passe au niveau fondamental du centre activateur. Celui-ci peut alors se recombinaison avec l'électron de la bande de conduction en émettant son spectre caractéristique. Le point faible d'une telle hypothèse réside dans la nature du quantum nécessaire pour neutraliser le trou positif situé dans le niveau de base du sensibilisateur et qui ne peut être ni d'origine lumineuse (le rendement quantique serait inférieur à 50 % et varierait quadratiquement avec l'intensité d'excitation), ni d'origine thermique (la sensibilisation se produisant à basse température, c'est-à-dire pour des quanta inférieurs à la hauteur énergétique habituellement admise pour le niveau fondamental des centres). L'objection ne subsiste évidemment pas si l'absorption de la lumière excitatrice a lieu dans la bande fondamentale du réseau, le transfert ne nécessitant alors que l'action du seul quantum de l'excitation. Il convient d'ailleurs de remarquer que, dans tous les cas, si le transport de l'énergie peut avoir lieu, c'est parce que les états excités ont des fonctions d'onde qui appartiennent au cristal tout entier.

2. Le transfert s'effectue par l'intermédiaire d'un état excité du réseau de base (34). On suppose ici que le niveau excité du centre sensibilisateur se trouve au voisinage d'un niveau excité du réseau de base s'étendant dans tout le cristal ; l'énergie absorbée passe d'un niveau à l'autre et, après transport dans le réseau, se transmet à l'activateur. Malheureusement, les mesures d'absorption montrent, d'après BOTDEN (35), que le passage de cette énergie au niveau excité du réseau ne peut se faire sans l'apport d'un quantum supplémentaire de valeur assez élevée (1 eV), dont l'origine est encore incertaine. On a fait aussi intervenir, parfois, pour expliquer les rendements élevés du transfert de sensibilisation, un état excité inférieur du réseau (état d'exciton) ; mais l'expérience ne permet pas d'affirmer avec certitude l'existence d'un tel état et de préciser son rôle.

3. Le transfert s'effectue directement du sensibilisateur à l'activateur, par un processus de résonance quantique (34,

35). Si le sensibilisateur et l'activateur ont des états excités d'énergie très voisine, l'énergie d'excitation de l'un peut passer à l'autre par un processus analogue à celui de la fluorescence des gaz, pourvu que les fonctions d'onde des états excités des centres activateur et sensibilisateur se superposent. La probabilité du transfert décroît beaucoup lorsque la distance entre activateur et sensibilisateur augmente. SCHULMAN, GINTHER et KLINK (36) admettent que le transfert est possible entre des ions sensibilisateurs et activateurs répartis au hasard pourvu que l'activateur se trouve dans une des 28 positions de cations les plus voisines du sensibilisateur. Les hauts rendements observés ne peuvent cependant s'expliquer que si les ions mis en jeu occupent les positions de cations les plus rapprochées, constituant des « paires associées » (37) ; l'existence de ces paires n'a pourtant pas été établie de façon générale et, de plus, à cause de leur grand nombre, il faut supposer qu'un facteur autre que le hasard favorise leur formation dans le cristal. L'hypothèse la plus vraisemblable est que le passage de l'énergie du sensibilisateur à l'activateur s'effectue, lorsqu'ils sont éloignés, par l'intermédiaire d'autres ions sensibilisateurs, le transfert d'un sensibilisateur à un autre étant possible sur des distances beaucoup plus grandes puisque les niveaux excités sont très voisins. On aurait, en fait, la superposition de deux processus : transfert direct d'un sensibilisateur à un activateur voisin, transfert lointain par l'intermédiaire d'autres sensibilisateurs ; ce deuxième mode dépendrait de la température et n'interviendrait plus lorsqu'elle est basse (38). Le rendement du transfert dépend évidemment de la position respective des deux niveaux en résonance. Enfin, il peut s'effectuer sur un niveau d'énergie de l'activateur plus élevé que celui qui est responsable de la luminescence.

ESSAI D'INTERPRÉTATION DES PHÉNOMÈNES OBSERVÉS DANS LES SUBSTANCES A L'OXYDE DE CALCIUM

Considérons les divers processus conduisant de l'excitation à la luminescence observée.

1. *Excitation dans la bande du réseau.* — Cette excitation amène le passage d'un électron de la bande remplie à la bande de conduction. La longueur d'onde du maximum d'absorption permet d'évaluer la distance séparant ces bandes, environ 6,5 eV. Le transfert de l'énergie aux acti-

vateurs se fait vraisemblablement par le mécanisme de migration du trou positif dans la bande remplie du réseau. Il est à remarquer que si les centres plomb, praséodyme, samarium et europium sont susceptibles de subir ce transfert, les centres manganèse, eux, ne peuvent recevoir une énergie d'excitation que dans le cas où elle leur est transmise par les centres plomb.

2. *Excitation de la phosphorescence dans les bandes du plomb.* — Le plomb constitue vraisemblablement dans la chaux un centre « volumineux ». On a vu (Cf. Introduction) qu'un « centre de luminescence » s'étend en fait dans toute la partie du réseau où se fait sentir la perturbation provoquée par la présence de l'ion étranger. A cause de son grand rayon ionique, le plomb cause des modifications importantes dans les propriétés du milieu environnant, jusqu'à des distances pouvant atteindre plusieurs mailles cristallines. La participation des ions du réseau à la constitution du centre plomb, qui explique certaines particularités observées dans l'émission à basse température de cette impureté (9, 39), peut s'évaluer grossièrement par l'étude du rendement en fonction de la concentration en activateur. EWLES et LEE (40) trouvent ainsi que, dans les centres responsables de l'émission UV, l'ion Pb^{++} est associé à 4 000 ions du réseau, ce qui permet d'attribuer à ces centres un rayon égal à 10 mailles du cristal. Dans les centres à luminescence jaune, chaque ion Pb^{++} est associé à un nombre moindre d'éléments du réseau, mais comme ces centres sont formés à partir de deux ou plusieurs ions Pb^{++} , on voit qu'on est amené à donner à leurs dimensions des valeurs aussi grandes.

Pour se représenter ce qui se passe dans le cas de ces centres étendus, et, en particulier, pour interpréter les bandes nombreuses constituant le spectre d'excitation du plomb, il est nécessaire de faire figurer dans le diagramme des bandes d'énergie les barrières de potentiel qui s'établissent entre les ions A^- et C^+ constituant le réseau (figure 12). Une des fonctions de l'impureté I^+ est d'abaisser ces barrières pour les ions du cristal se trouvant dans son voisinage ; l'effet de perturbation dû à l'ion I^+ peut ainsi s'étendre sur plusieurs mailles. Les niveaux discrets créés par l'activateur s'échelonnent de N_f (niveau fondamental) à N_o (niveaux excités) et N_p (niveaux de pièges), jusqu'à la hauteur de la bande de conduction C . Les pièges se trouvent ainsi à proximité immédiate de l'impureté ; ils sont atteints par les électrons issus de N_f lors de l'excitation de phosphorescence. L'hypothèse proposée consiste à faire correspondre les bandes d'excitation observées avec les diverses positions de pièges possibles dans le centre (il y aurait alors

passage de l'état fondamental à un état excité supérieur, puis au piège ; voir figure 12) ; l'excitation dans la bande de plus courte longueur d'onde amènerait directement les électrons dans la bande de conduction. Cette suggestion semble pouvoir être vérifiée par l'étude de la photoconductivité sous excitation dans les différentes bandes ; il est toutefois possible que, même dans le cas où l'électron demeurerait dans le centre, le « phosphor » soit photoconducteur et que le centre étendu puisse fonctionner, jusqu'à un certain point, avec les propriétés d'un réseau cristallin global (41).

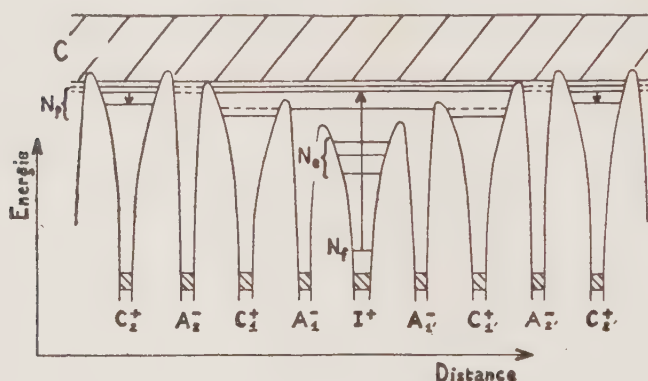


FIG. 12.

Pour essayer d'interpréter la sensibilisation de la phosphorescence, il faut partir de la constatation suivante, à savoir qu'il existe une étroite dépendance entre l'importance de la sensibilisation par le plomb et l'intensité de l'émission jaune de cet activateur. Ainsi, pour les substances contenant du samarium ou de l'euprasiu, la sensibilisation n'est vraiment prédominante qu'aux fortes teneurs en plomb qui sont celles pour lesquelles la fluorescence jaune est maximum ; de la même manière, le praséodyme, qui renforce cette fluorescence, subit un effet sensibilisateur particulièrement important. Cette observation conduit à penser que le transfert d'énergie s'effectue par l'intermédiaire des centres jaunes multiples, comme le confirme le fait que la sensibilisation n'affecte pas l'émission de la bande UV alors qu'elle réduit ou supprime celle de la bande jaune. On peut supposer, dans cet ordre d'idées, que les centres plomb possèdent un état excité supérieur (permis seulement dans le cas des centres multiples) à partir duquel peut s'opérer soit une transition au niveau fondamental, donnant l'émission jaune, soit un transfert d'énergie par résonance quantique dans les niveaux correspondants des autres activateurs. Le transfert

est total dans le cas des terres rares, où il y a suppression de l'émission jaune ; il n'est que partiel dans le cas du manganèse.

3. *Excitation de la fluorescence dans les bandes du plomb.* — L'excitation par la radiation $\lambda = 3\,700\text{ \AA}$ ne peut provoquer l'émission de la bande UV du plomb en vertu de la loi de STOKES. Par contre, elle fournit la bande jaune, et, avec elle, l'émission du manganèse et du samarium. L'excitation à $3\,400\text{ \AA}$ donne lieu à une sensibilisation importante qui fait totalement disparaître l'émission jaune au bénéfice de celle du manganèse et du samarium. Il est logique d'admettre que le transfert de l'excitation à ces deux activateurs se fait à un niveau voisin de celui auquel conduit l'absorption du quantum $3\,400\text{ \AA}$, soit à $3,6\text{ eV}$, ce qui s'accorde avec le fait que les régions d'émission du manganèse et du samarium ne dépassent pas $5\,000\text{ \AA}$, dont $2,5\text{ eV}$. La différence d'énergie entre ce niveau et celui auquel aboutit l'absorption du quantum $3\,700\text{ \AA}$ peut expliquer que, dans ce dernier cas, la sensibilisation ne soit que partielle.

Pour le praséodyme, les faits sont différents, par suite de l'influence renforçatrice de cette impureté sur la formation des centres complexes. A cause d'elle, le nombre de ces centres est bien plus grand que celui des centres Pr^{+++} et l'excitation à $3\,400\text{ \AA}$ donne l'émission jaune avec l'émission sensibilisée du praséodyme. Cette dernière émission persiste seule, d'ailleurs, lorsqu'on diminue la concentration en plomb ou augmente celle en praséodyme, opération qui revient dans les deux cas à réduire le rapport du nombre des centres multiples à celui des centres Pr^{+++} . Le transfert d'activation doit se faire ici encore par le niveau déjà mis en jeu pour le manganèse et le samarium, à $3,6\text{ eV}$; l'excitation à $3\,700\text{ \AA}$ ne peut donner la fluorescence du praséodyme en raison à la fois de l'écart existant entre les deux niveaux en résonance et de la prédominance énorme de l'émission jaune.

L'excitation par la radiation $\lambda = 2\,850\text{ \AA}$ donne une émission visible se rapprochant de celle due à l'excitation par $3\,400\text{ \AA}$. Il est vraisemblable que, dans les centres multiples, une ou plusieurs transitions intermédiaires font passer l'état de ces centres du niveau atteint par l'excitation dans la bande $\lambda = 2\,850\text{ \AA}$ au niveau à partir duquel s'effectue le transfert d'énergie. La bande UV est émise aussi par cette même excitation, mais on sait qu'elle s'étale du côté du visible ; on peut expliquer ceci en faisant intervenir le schéma des courbes d'énergie potentielle.

Dans ce schéma, la limite vers les grandes longueurs d'onde de la bande d'émission est donnée (figure 13) par la distance séparant le minimum M_2 de la courbe II (état ex-

cité du point T_2 de la courbe I (  tat fondamental) situé sur la même verticale. Dans le cas présent, il faut supposer que l'excitation à 2 850 à porte le point figuratif en T_1 , sur la courbe III d'un état excité dont le minimum M_3 est situé à droite de M_2 (ce qui est logique, l'excitation entraînant une « expansion » du centre). Le processus d'émission compren-

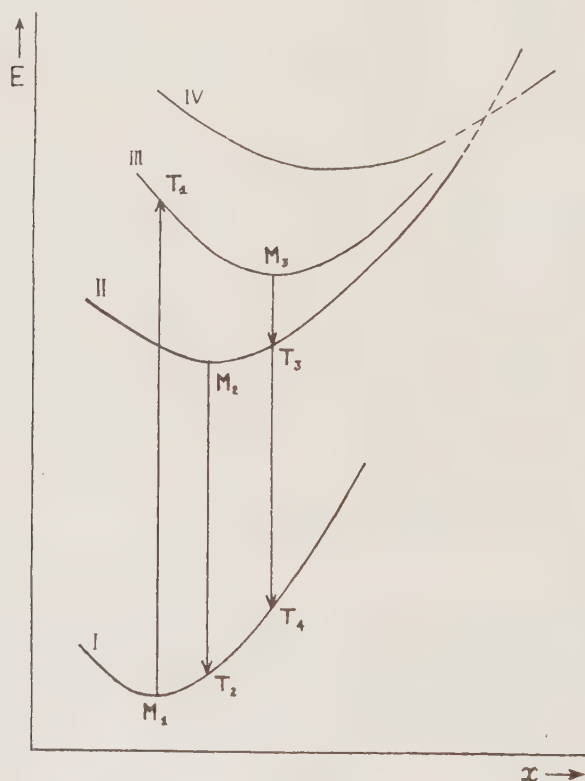


FIG. 13.

drait alors deux transitions : la première M_3T_3 (correspondant à un quantum IR) amènerait le point représentatif sur la courbe II ; la seconde T_3T_4 , qui aboutit à l'état de base, se produirait, à partir de T_3 , avant que l'état du système ait évolué vers le minimum M_2 . Comme les courbes d'  tats excités présentent généralement une concavité moins prononcée que celle de l'état fondamental, la transition ayant lieu dans ces conditions conduirait à un allongement vers les grandes longueurs d'onde de la bande d'émission.

La courbe II correspond à l'état atteint par l'excitation à 3 400    qui donne l'émission normale à $\lambda = 3\,650$ à.

L'excitation par $\lambda = 2\,350\text{ \AA}$ aboutit à un niveau plus élevé (courbe IV) ; le point représentatif passerait de IV à II par l'intermédiaire d'une transition non-radiative ; il décrirait cette dernière courbe jusqu'à son minimum, ce qui expliquerait que l'émission conserve dans ces conditions son aspect habituel.

4. *Excitation de la fluorescence des autres activateurs.*

— La fluorescence propre du samarium et du praséodyme ne présente aucun caractère particulier, bien qu'elle amène, dans le centre Pr^{+++} , une modification des probabilités des transitions radiatives.

L'étude de l'excitation de la bande non attribuée ne peut conduire, pour l'instant, qu'à des hypothèses très incertaines. Il est frappant, pourtant, de constater la similitude de forme qui existe entre le spectre d'excitation de cette bande et celui de la phosphorescence du plomb, ainsi que la façon assez parallèle dont varie son intensité et celle de la bande jaune. On peut se demander si l'origine de cette bande ne serait pas dans un retour pur et simple des électrons mis en jeu dans la phosphorescence sur un niveau des centres multiples qui, à l'état normal, conduirait à une transition de probabilité nulle ou très faible. Cette probabilité pourrait croître beaucoup dans le cas où une forte perturbation d'origine extérieure (bombardement électronique intense) ou intérieure (présence d'un ion Pr^{+++} voisin, par exemple) modifierait de façon importante le champ interionique dans le centre.

CHAPITRE III

Recherches sur la phosphorescence des substances à l'oxyde de calcium

Dans la phosphorescence (Cf. Introduction), la recombinaison des électrons et des centres excités, responsable de l'émission lumineuse, est différée par suite de l'existence des pièges dans lesquels les électrons peuvent séjourner un temps plus ou moins long. La cinétique du déclin de l'intensité d'émission dépend de la répartition de ces pièges, mais aussi du processus complet qui fait passer l'électron du piège au centre vide. Des hypothèses sur ce mécanisme peuvent être faites à partir de l'étude des courbes de déclin ; elles doivent permettre de préciser les phénomènes ayant lieu réellement lors de la phosphorescence.

DÉTERMINATION DES COURBES DE DECLIN

L'appareillage comprend principalement un dispositif de mesure de l'intensité d'émission, utilisé, d'ailleurs, par la suite, dans la plupart des expériences (figure 14).

Le récepteur d'énergie R est un tube photomultiplicateur RCA 1P21. Sa sensibilité spectrale passe par un maximum vers 4 500 Å mais reste suffisante de 3 100 à 6 600 Å ; on peut donc l'utiliser aussi bien pour l'étude de l'émission UV du plomb que pour celle de l'émission visible des divers activateurs ; il faut naturellement interposer, devant la photocathode, un filtre convenable F (filtre bleu ou filtre orangé Wratten 16). L'appareil de mesure est un microampèremètre à amplificateur Ferrisol G, qui permet de mesurer des courants allant jusqu'au millième de microampère. Les tensions des dynodes et de

l'anode doivent être stabilisées ; on emploie, à cet effet, un groupe T comprenant deux tubes au néon 4687 dans le circuit primaire et, sur la haute tension, douze tubes au néon 85 A disposés en série. Dans ces conditions, les tensions d'alimentation restent fixes à 1/1000 près lorsque celle du secteur varie de 15 %. Au prix de quelques précautions supplémentaires (isolement et blindage soignés des fils d'alimentation), les fluctuations du courant d'obscurité de la cellule ne dépassent pas 10^{-10} ampère.

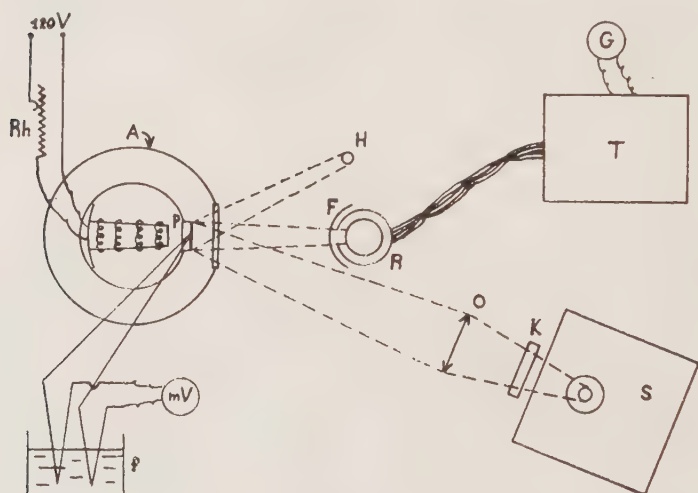


FIG. 14.

Malgré les soins minutieux pris pour éviter l'influence des lumières parasites (un dispositif électro-magnétique permet la commande à distance du système obturateur de la cellule), il n'est pas possible, aux très faibles luminances, d'obtenir une précision supérieure à 5 % environ.

La mesure des temps s'effectue, à la fois, au moyen d'un chronomètre et d'un signal sonore donnant un top toutes les 5 secondes.

L'expérience est menée de la façon suivante. On excite la substance P au moyen d'un arc à mercure basse pression H (émettant surtout la radiation $\lambda = 2\,537\text{ \AA}$). La durée de l'excitation doit être suffisamment grande (10 minutes en général) pour que l'intensité de la luminescence sous irradiation atteigne une valeur de saturation ; de cette façon, les centres sont excités presque en totalité. Puis, sur l'un des tops émis par le signal sonore, on arrête l'excitation, on découvre la photo-cellule et on déclenche le chronomètre. Ces opérations sont faites simultanément (elles

durent 1/5 de seconde environ), de telle sorte que l'intervalle de temps s'écoulant entre la fin de l'excitation et la première mesure ne dépend que de la période du microampèremètre. Dans l'appareil utilisé, celle-ci est de 1 seconde ; il est donc possible d'avoir une valeur exacte de l'intensité émise depuis le temps $t = 2$ secondes après cessation de l'excitation. On poursuit la mesure du déclin pendant plusieurs heures.

J'ai déterminé ainsi les courbes de décroissance de l'intensité lumineuse pour chacune des émissions UV et visible, en opérant sur différentes substances choisies spécialement pour permettre une étude comparative intéressante (55).

CINÉTIQUE DU DECLIN

La loi du déclin de la phosphorescence ne peut être établie qu'en faisant des hypothèses sur le mécanisme du retour au centre vide de l'électron piégé.

Dans le cas où l'on suppose que l'électron excité reste plus ou moins lié au centre dont il provient et qu'il ne peut retomber que dans ce centre, le mécanisme est monomoléculaire. Alors, la vitesse de retour de l'électron ne dépend que du nombre de centres vides et la cinétique est du premier ordre. Si l'on suppose les pièges répartis sur une seule profondeur énergétique et si n est le nombre d'électrons capturés à l'instant t du déclin on a, comme valeur de l'intensité de phosphorescence à l'instant t :

$$I = - \frac{dn}{dt} = pn,$$

où p est la probabilité de libération des électrons capturés. On en tire :

$$n = n_0 e^{-pt} = n_0 e^{-t/\tau},$$

n_0 étant la valeur de n au temps $t = 0$. $\tau = 1/p$ représente la durée de vie moyenne des électrons dans les pièges. D'où enfin :

$$I = \frac{n_0}{\tau} e^{-t/\tau} = C e^{-t/\tau};$$

on aboutit à un déclin de type exponentiel. Dans le cas où les pièges sont répartis sur plusieurs profondeurs et où les électrons qu'ils contiennent participent de façon indépendante à la phosphorescence, la loi de déclin est représentée par une somme d'exponentielles. Des hypothèses

diverses ont été faites sur la distribution des pièges et des formules de déclin en ont été tirées (42) sans qu'on soit sûr de la réalité physique de ces résultats.

Dans le mécanisme bimoléculaire, chaque électron est supposé libre de se mouvoir dans une partie très vaste du cristal, de sorte qu'il se trouve en présence à la fois d'un grand nombre de centres et de pièges vides. La recombinaison des électrons excités et des centres vides est alors régie par une cinétique du second ordre. Si on admet qu'un électron a la même probabilité de tomber dans un piège vide ou dans un centre vide, et si on se place dans le cas d'une seule profondeur de pièges, l'intensité de phosphorescence à l'instant t est donnée par l'expression :

$$I = - \frac{dn}{dt} = pn^2$$

et

$$I = n_0^2 \frac{p}{(1 + n_0 p t)^2} = \frac{C}{(t_0 + t)^2}$$

car :

$$n = \frac{n_0}{1 + n_0 p t} ,$$

ou n_0 est la valeur de n au temps $t = 0$. Le déclin est du type hyperbolique. Dans le cas d'une distribution des pièges sur diverses profondeurs, la loi garde la même forme ; en particulier, pour des temps t très longs, elle conduit à :

$$I \propto t^{-2}$$

La vérification de ces lois simples n'a pu être fait que sur des cas bien précis ; ainsi, la forme typique du déclin bimoléculaire a été rarement trouvée. Souvent, la loi de décroissance est mieux représentée par une équation de la forme

$$I = I_0(1 + bt)^{-p}$$

qui donne, pour les valeurs élevées de t :

$$I \propto (bt)^{-p} \quad \text{avec } p \neq 2.$$

C'est que la théorie simple néglige un certain nombre de facteurs. Elle ne tient pas compte de l'influence des transitions non-radiatives et des transferts d'énergie qui peuvent prendre une importance considérable dans certaines conditions opératoires. Elle néglige également le fait que l'électron libéré se trouvant dans la bande de conduction peut, avec une certaine probabilité, non seulement se recombiner à un centre excité mais aussi tomber à nouveau dans un piège vide.

Lorsque cette recapture s'effectue dans le piège que l'électron vient de quitter, elle n'intervient sur la loi de déclin qu'en augmentant la durée de vie apparente des électrons dans les pièges, celle-ci passant de τ à $\tau' = \tau/(1-q)$, où q est la probabilité de recapture (43). Lorsqu'elle a lieu dans un piège quelconque, le phénomène peut être beaucoup plus compliqué. En mécanisme bimoléculaire, et pour des temps de déclin suffisamment grands, la recapture ne modifie pas la forme hyperbolique de la loi. De la même façon, en mécanisme monomoléculaire, et dans le cas où le centre possédant plusieurs niveaux de pièges ne fournit qu'un seul électron excité, l'intensité d'émission peut encore se représenter par une somme d'exponentielles (44). Dans le cas général, au contraire, la recapture introduit dans le processus de la phosphorescence une importante perturbation bimoléculaire qui se traduit par une déviation correspondante de la loi de déclin vers la forme hyperbolique (45).

Il faut noter, enfin, l'influence de l'excitation. Pendant celle-ci, il se produit, au bout d'un temps suffisamment long, un régime d'équilibre permanent au cours duquel le nombre d'électrons entrant dans la bande de conduction est égal au nombre d'électrons qui en sort : la concentration des pièges remplis atteint une valeur limite. Celle-ci augmente avec l'intensité de la lumière excitatrice, mais, dans les conditions usuelles d'excitation, le remplissage n'est vraiment complet que pour les pièges dont la profondeur correspond à une durée de vie supérieure à une seconde. C'est donc à partir de ces temps de déclin qu'on peut envisager de tirer des conclusions valables sur les répartitions de pièges et sur le mécanisme de la phosphorescence (46).

OBSERVATIONS SUR LES COURBES DE DECLIN

Pour rendre plus aisée la comparaison des courbes de déclin, on les a tracées en portant en ordonnée non les indications lues au microampéremètre, mais les valeurs du rapport $100 \cdot I_t/I_2$, où I_2 est l'intensité de phosphorescence au bout du temps de déclin $t = 2$ secondes. L'examen des courbes ainsi obtenues donne lieu aux observations suivantes :

1. Les courbes de déclin ne correspondent pas à une loi simple ; le mécanisme de retour des électrons excités n'est donc ni purement monomoléculaire, ni purement bimoléculaire. On doit en déduire qu'il ne s'agit ni de pièges de profondeur unique liés aux centres, ni de pièges et de centres uniformément répartis dans le cristal.

2. Il est possible, d'après leur aspect, de classer sommairement les courbes en plusieurs groupes. Ces groupes correspondent aux émissions suivantes :

— émissions UV des produits au plomb seul à faible concentration (moins de 0,5 %) et des substances au plomb-samarium et au plomb-europium à 0,05 % de plomb ;

— émissions UV des « phosphors » au plomb et au plomb-manganèse à forte concentration en plomb (plus de 0,5 %) et des substances au plomb-samarium et au plomb-europium à 0,5 % de plomb ;

— émissions UV des corps au plomb-samarium et au plomb-europium à 2 % de plomb ;

— émissions UV et visibles des corps au plomb-praséodyme ;

— émissions visibles des produits au plomb seul.

Les courbes de déclin des émissions visibles de tous les autres corps sont trop différentes pour pouvoir figurer dans un classement quelconque.

3. Au début du déclin, les électrons libérés des pièges superficiels ne peuvent être capturés que par les centres vides ou les pièges qu'ils viennent de quitter ; alors, dans ce cas, la cinétique est forcément du premier ordre et la loi de décroissance se rapproche beaucoup de l'exponentielle e^{-bt} , b caractérisant la « vitesse » du déclin.

Pour déterminer cette vitesse, il suffit de tracer les courbes dans un diagramme en coordonnées semi-logarithmiques ; la pente de la droite représentant le début du déclin peut servir à la définir. Exprimées en unités arbitraires, les valeurs obtenues s'échelonnent, pour les corps étudiés, de 1,2 à 53. La vitesse de déclin est constamment plus grande pour les émissions visibles que pour les émissions UV (sauf pour les corps au plomb-praséodyme où elle est la même) : elle croît avec la concentration en plomb.

En réalité, cette vitesse ne conserve une signification simple que dans le cas d'une profondeur unique de piège. En effet, elle dépend, en premier lieu, de la durée de vie τ des électrons capturés responsables de la transition lumineuse observée ; dans le cas où les pièges se répartissent sur des profondeurs correspondant à des τ assez voisins, la forme de cette répartition influe beaucoup sur sa valeur, même dans l'hypothèse simplificatrice d'un mécanisme strictement monomoléculaire. D'autres facteurs peuvent intervenir : la recapture dans les pièges originels qui conduit, comme on l'a vu, à une augmentation de la vie moyenne apparente, enfin le mécanisme même de l'émission, dans l'hypothèse où elle est due (comme c'est le cas pour le samarium et l'euro-pium) à deux processus (recombinaison directe et sensibilisation) affectés l'un et l'autre d'une probabilité particulière.

PASSAGE DES COURBES DE DECLIN A LA RÉPARTITION DES PIÈGES

La forme de la courbe de déclin est déterminée en premier lieu par la distribution des pièges dans la substance phosphorescente et il semble qu'on puisse déduire la structure de cette distribution de l'étude mathématique de la courbe. Mais, comme il est nécessaire d'introduire dans cette étude un certain nombre d'hypothèses sur le mécanisme du retour de l'électron excité au centre vide, il est impossible, dans les cas réels, d'obtenir une formule simple.

Il existe cependant une méthode indirecte dont le principe a été énoncé par LEXARD et que plusieurs auteurs ont appliquée avec succès (47). Elle consiste à identifier l'intensité de phosphorescence observée avec la somme d'exponentielles :

$$I = \sum_i \frac{n_{0i}}{\tau_i} e^{-t/\tau_i} \Delta\tau_i$$

calculée, en mécanisme monomoléculaire, dans le cas d'une distribution complexe de pièges, et où $n_{0i} \Delta\tau_i$ est proportionnel au nombre de pièges dont la vie moyenne s'étend de τ_i à $\tau_i + \Delta\tau_i$. La somme de lumière restant dans le « phosphor » au temps t (*) est égale à :

$$S = \sum_i n_{0i} e^{-t/\tau_i} \Delta\tau_i$$

On compare cette somme à celle obtenue en décomposant la loi expérimentale du déclin et en écrivant :

$$S = a_1 e^{-t/\tau_1} + a_2 e^{-t/\tau_2} + a_3 e^{-t/\tau_3} + \dots$$

L'identification conduit à :

$$n_{0\tau_1} = \frac{a_1}{\Delta\tau_1}, \dots$$

Le choix des $\Delta\tau_i$ est évidemment arbitraire, mais il semble naturel de prendre pour $\Delta\tau_i$ la différence des moyennes des τ

(*) On appelle « somme de lumière » emmagasinée dans le « phosphor » au temps t , la quantité de lumière que celui-ci est capable de restituer jusqu'à épuisement complet :

$$S = \int_t^\infty I dt.$$

C'est aussi, au rendement près, le nombre de pièges encore occupés au temps t .

entre τ_{i+1} et τ_i d'une part et τ_i et τ_{i-1} d'autre part, de sorte que :

$$\Delta\tau_i = \frac{\tau_{i+1} - \tau_{i-1}}{2}$$

On a, de cette façon, la distribution des vies moyennes $n_{o\tau}$. Pour passer de cette distribution à celle des profondeurs de pièges n_{oE} , on utilise la relation :

$$E = kT \log (s\tau),$$

(k , T , s sont des constantes) qui lie, ainsi qu'on le verra plus loin, la durée de vie et la profondeur du piège. Comme

$$n_{oE} \cdot dE = n_{o\tau} \cdot d\tau,$$

il vient :

$$n_{oE} = n_{o\tau} \cdot \frac{\tau}{kT}$$

Pour obtenir la forme de la distribution des n_{oE} , il suffit ainsi de tracer la courbe représentant le produit $n_{o\tau} \cdot \tau$ en fonction de $\log \tau$ (48).

Cette méthode donne évidemment la répartition des pièges réellement remplis par l'excitation, de sorte que, pour les déclins mesurés à la température ordinaire, elle ne met en évidence que les pics correspondant aux τ les plus grands. Par contre, bien qu'on l'ait déduite d'un mécanisme strictement monomoléculaire, on peut l'appliquer, comme le montre l'expérience, à des types plus complexes de déclin, à condition de ne pas tirer des conclusions quantitatives de la forme des courbes qu'elle fournit (49).

J'ai appliqué le procédé au cas de l'émission UV d'un produit à 3 % de plomb et à celui, plus compliqué, de l'émission visible d'un corps à 2 % de plomb et 0,1 % de samarium. J'ai ainsi abouti aux deux tableaux suivants. Pour CaO(Pb) :

$n_{o\tau} \cdot \tau \cdot 10^{-3}$		0,652	1,772	39,0	76,3	185,2	128
$\log \tau$		1,185	1,489	2,314	2,781	3,102	3,678

et pour CaO(Pb - Sm) :

$n_{o\tau} \cdot \tau \cdot 10^{-3}$		4,52	5,38	26	23,2	6,34	3,36	108
$\log \tau$		0,467	1,00	1,798	2,449	2,936	3,493	4,435

Les courbes donnent bien l'aspect de la répartition des pièges dans la substance comme on peut le voir par comparaison avec les courbes de thermoluminescence étudiées

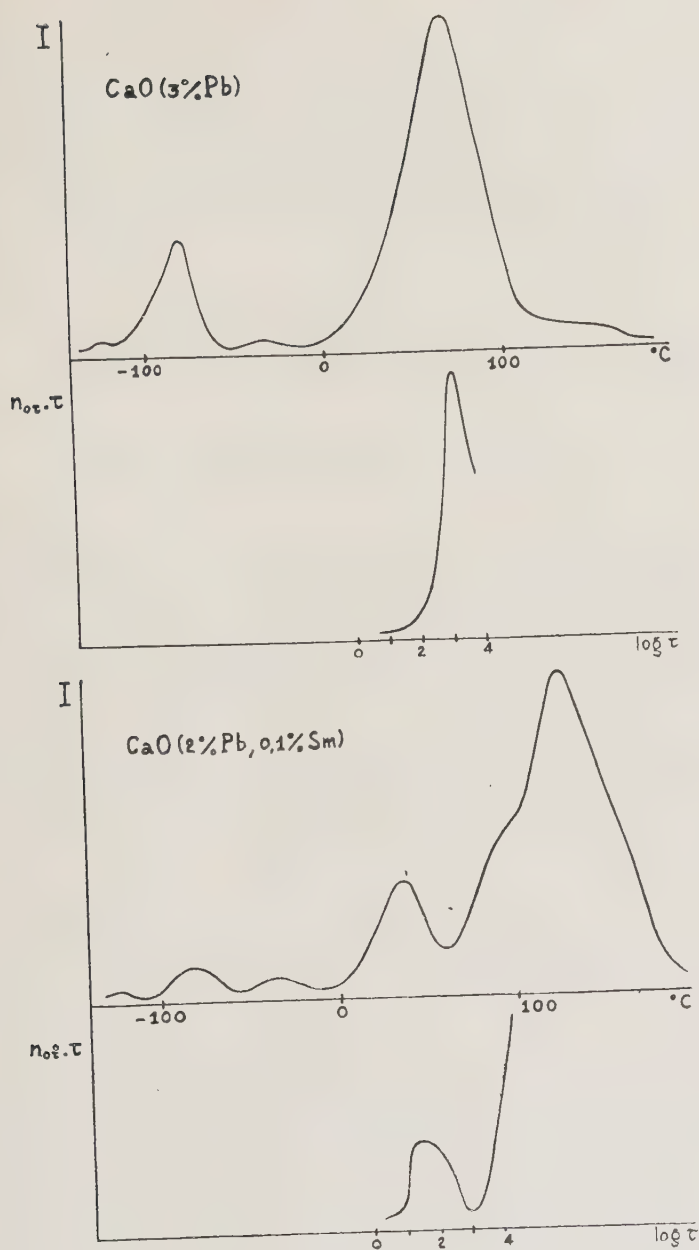


FIG. 15.

plus loin (figure 15). Toutefois, pour atteindre les pics correspondant aux pièges de durée de vie très grande, il faudrait prolonger beaucoup les mesures d'intensité, de sorte que la méthode n'est guère applicable aux produits peu lumineux. Il serait peut-être préférable de l'utiliser en partant de courbes de déclin déterminées à une température moyennement élevée ; malheureusement, dans le cas de la chaux, les courbes obtenues sont rapidement décroissantes et l'intensité atteint, au bout d'un temps très court, une valeur pour laquelle toute mesure est impossible.

Il est donc nécessaire d'utiliser la méthode des « courbes de thermoluminescence » pour obtenir la répartition complète des pièges existant dans le « phosphor ».

COURBES DE THERMOLUMINESCENCE

Le principe de cette méthode est bien connu (50). On excite à saturation le corps phosphorescent maintenu à une température assez basse pour que les électrons capturés possèdent, dans tous les pièges, une durée de vie moyenne très grande. Après avoir laissé décliner suffisamment longtemps l'émission, on réchauffe en élevant la température avec une vitesse β constante.

Soit d'abord le cas simple d'une substance dont tous les pièges ont la même profondeur E . La probabilité p de libération, par activation thermique, d'un électron capturé dans un piège est, à la température absolue T ,

$$p = s e^{-E/kT},$$

où k est la constante de BOLTZMANN et s une grandeur qui varie très légèrement avec la température. La durée de vie moyenne correspondante est évidemment :

$$\tau = s^{-1} \cdot e^{E/kT}$$

A mesure que la température du corps s'élève, l'intensité de l'émission se met à croître, atteint un maximum pour la température à laquelle les pièges, dans leur presque totalité, se vident en même temps, puis décroît et s'annule. Le calcul (50) montre que l'émission maximum se produit à une température légèrement inférieure à celle pour laquelle $\tau = 1$ seconde. Si T_m est cette température, on obtient :

$$s \cdot e^{-E/kT_m [1 + f(s, \beta)]} = 1$$

d'où :

$$E = T_M \cdot k \cdot \log s [1 + f(s, \beta)].$$

On voit ainsi que la position T_M du maximum est liée d'une façon simple à la profondeur E . La fonction $f(s, \beta)$ est presque constante et voisine de 0,1 ; en prenant $s = 10^9$ (valeur admise pour un grand nombre de substances), URBACH a donné la formule approchée :

$$E(\text{eV}) = \frac{T_M}{500}.$$

Dans le cas plus compliqué où le « phosphor » possède des pièges répartis sur plusieurs profondeurs, de façon continue ou non, la courbe de thermoluminescence présente une série de maxima qui correspondent chacun à une profondeur E_i . Les positions T_{M_i} de ces divers maxima sont alors liées de façon simple aux E_i ; de plus, l'aire limitée par la courbe, pour le « pic » correspondant à la température T_{M_i} , est proportionnelle au nombre de pièges ayant la profondeur correspondant à la température T_{M_i} .

Cette théorie de la thermoluminescence est fondée sur un mécanisme monomoléculaire de la recombinaison des électrons capturés et des centres vides et ne peut être appliquée de façon quantitative que dans des cas simples comme celui des halogénures alcalins activés au thallium. Elle néglige la variation de la profondeur de piège avec la température, ainsi que celle de la grandeur s . De même, elle ne tient pas compte des transitions non-radiatives qui, surtout à haute température, peuvent modifier complètement la courbe d'émission et masquer l'existence des niveaux de pièges profonds. Tous ces facteurs ont cependant leur importance (51,52).

Enfin, une dernière cause d'erreur provient de la recapture qui, en intervenant dans le mécanisme du retour des électrons excités aux centres vides, modifie l'aspect des courbes obtenues. Comme le montre l'étude mathématique, s'il n'y a pratiquement pas de changement dans la position des maxima d'émission (les températures correspondantes restant approximativement proportionnelles aux profondeurs E_i), il se produit un accroissement important de la largeur des « pics ».

En résumé, l'interprétation des courbes de thermoluminescence doit être faite avec une grande prudence. La détermination de la profondeur des pièges à partir de la position des maxima ne saurait être qu'approximative, surtout aux hautes températures. Il semble également difficile de tirer de la forme de ces courbes les renseignements stricts que la théorie simple laisse entrevoir. Du moins, on peut déduire

de leur examen, pour des corps de composition voisine, donc de comportement analogue, des conclusions intéressantes sur la répartition relative des pièges dans ces substances.

OBTEINTION DES COURBES DE THERMOLUMINESCENCE

On utilise un vase de DEWAR métallique A (figure 16). Ce vase, en tôle de laiton polie intérieurement, possède un fond démontable qu'on visse de façon étanche sur la paroi extérieure ; on peut ainsi avoir un accès relativement facile dans l'espace annulaire compris entre ces deux parois et y

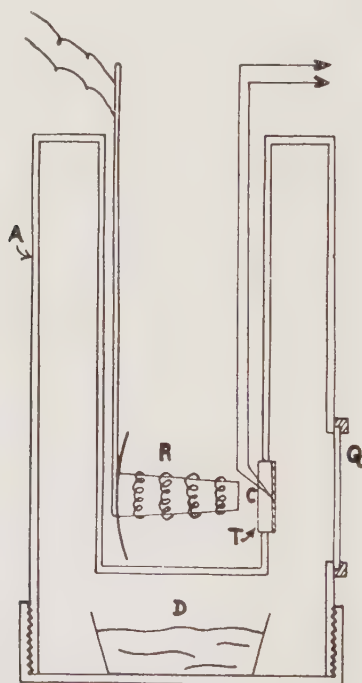


FIG. 16.

introduire une coupelle D remplie d'un produit desséchant. Sur la paroi interne est soudée une mince pastille T sur laquelle on fixe, au moyen d'un liant inactif, le corps à étudier. Cette pastille est en cuivre rouge, ce qui permet d'obtenir, grâce à la grande conductibilité de ce métal, une température bien égale sur toute sa surface. En face d'elle,

on a ménagé sur la paroi externe du vase, une fenêtre fermée par un disque Q de quartz ; c'est par là que se font l'excitation et l'observation. Le diamètre extérieur du vase est de 80 mm, et son diamètre intérieur de 45 mm ; étant donné les dimensions de la pastille de cuivre, il est possible d'étudier une surface luminescente circulaire de 8 mm de rayon ; la fenêtre de quartz a un diamètre utilisable de 38 mm.

L'échauffement est obtenu au moyen d'un petit radiateur R de 300 watts constitué par une résistance électrique enroulée sur un cylindre de porcelaine, muni à son extrémité arrière d'un réflecteur en aluminium. Un rhéostat Rh (figure 14), monté sur le circuit d'alimentation, permet de contrôler, à chaque instant, la puissance rayonnée.

La température du produit est mesurée au moyen d'un couple thermoélectrique C à alliages BTE-CTE dont la soudure se trouve noyée dans la pastille de cuivre rouge. Les soudures froides sont plongées dans de l'eau maintenue à 18°C et la force électromotrice développée est mesurée à l'aide d'un millivoltmètre. L'ensemble a été étalonné, de + 320°C à — 100°C, par comparaison avec des thermomètres à mercure ou à alcool : la température d'ébullition de l'azote liquide (—196°C) a été considérée comme point fixe.

Pour éviter les condensations d'humidité, aux basses températures, on met de l'anhydride phosphorique dans la coupelle D, à l'intérieur de la double paroi, et on envoie sur la face extérieure de la glace de quartz, un fort courant d'air.

On place le dispositif ci-dessus devant le photomultiplicateur R (figure 14). Pour effectuer une expérience de thermoluminescence, on commence par introduire l'azote liquide dans le vase. Après égalisation des températures, on excite le « phosphor », au moyen de l'arc à mercure basse pression, jusqu'à saturation (10 minutes environ). Après évaporation complète de l'azote, on alimente la résistance de chauffe en suivant le programme qu'un essai préalable a permis de déterminer. La vitesse d'échauffement doit être choisie de façon à faire apparaître les maxima même lorsqu'ils sont très voisins, tout en conservant une valeur suffisante pour l'intensité d'émission ; elle a été fixée ici à 1 degré par seconde.

On effectue simultanément les mesures d'intensité lumineuse et de température. On trace ensuite la courbe en portant en ordonnée les intensités en unités arbitraires et en abscisse les températures.

EXAMEN DES COURBES DE THERMOLUMINESCENCE

J'ai ainsi déterminé la courbe de thermoluminescence relative à chacune des émissions UV et visible des corps dont j'ai déjà étudié les déclins de phosphorescence (55). L'examen des courbes obtenues montre qu'il existe :

— Un maximum vers -125°C , de très faible intensité, existant pour toutes les substances.

— Un maximum vers -80°C , observable pour tous les « phosphors » avec les particularités suivantes :

a) dans l'émission visible des corps contenant du samarium ou de l'euporium, il est toujours faible, sauf pour la concentration 0,5 % en plomb ;

b) il est faible dans l'émission UV de $\text{CaO}(\text{Pb-Sm})$ et $\text{CaO}(\text{Pb-Eu})$ et dans les deux émissions des substances au plomb-manganèse et à 0,5 % de plomb seul ;

c) il est intense dans les deux émissions des corps au plomb seul (sauf celui à 0,5 % de plomb) et au plomb-praséodyme.

— Un maximum vers -35°C ; il existe pour tous les produits, mais n'acquiert une valeur appréciable que dans l'émission visible de $\text{CaO}(\text{Pb-Sm})$ et $\text{CaO}(\text{Pb-Eu})$ contenant de 0 à 0,5 % de plomb.

— Un maximum intense à $+38^{\circ}\text{C}$, existant seulement dans l'émission visible des substances au plomb-samarium et au plomb-europium ayant une concentration en plomb au moins égale à 0,5 %.

— Un maximum à $+70^{\circ}\text{C}$, présentant l'aspect suivant :

a) il est intense dans les émissions visible et UV des « phosphors » au plomb seul, au plomb-manganèse et au plomb-praséodyme ;

b) il n'apparaît pas dans l'émission visible des corps contenant de l'euporium ; par contre il existe dans l'émission UV de ceux qui contiennent à la fois de l'euporium et du plomb ;

c) il s'observe pour l'émission visible des corps contenant du samarium, à condition qu'il y ait peu de plomb (le maximum paraît alors déplacé vers 62°C à cause de la superposition des deux « pics », l'un à 70° , l'autre à 38°C) ; en revanche, il n'existe pas dans l'émission UV de ces mêmes substances, sauf s'il y a peu de plomb (moins de 0,05 %).

— Un maximum situé à $+ 95^{\circ}\text{C}$, apparaissant :

a) dans l'émission visible des corps contenant de l'euprium ; son importance décroît lorsque la concentration en plomb augmente ;

b) dans l'émission visible des corps contenant du samarium ; son existence est assez incertaine, d'ailleurs, sauf pour la concentration 0,5 % en plomb.

En tout cas, sa présence ne semble pas liée à celle du maximum à 38°C .

— Un maximum à 108°C , observable dans deux cas seulement :

a) dans l'émission UV des « phosphors » au plomb-euprium où il est faible ;

b) dans l'émission visible des substances à l'euprium seul (où il est intense) ; de plus, il cause vraisemblablement la déformation du « pic » à 95°C , observée dans l'émission visible des corps contenant de l'euprium et du plomb à une concentration moyenne.

— Un maximum à $+ 125^{\circ}\text{C}$, apparaissant :

a) dans l'émission UV des corps au plomb-samarium, son importance croissant avec la teneur en plomb ;

b) dans l'émission visible des corps au plomb-samarium aux concentrations en plomb égales ou supérieures à 0,5 % ;

c) dans l'émission UV des substances au plomb-manganèse et, peut-être, dans celle du produit au plomb seul à grande concentration.

— Un maximum aplati vers $+ 150^{\circ}\text{C}$, existant pour toutes les substances, très affaibli, d'ailleurs, à cause des transitions non-radiatives se produisant à cette température.

HYPOTHÈSES SUR LE MÉCANISME DE LA PHOSPHORESCENCE DE LA CHAUX

Les phénomènes qui se produisent dans la chaux sont d'une grande complexité ; il faut faire intervenir, en effet :

1. des centres de diverses natures, plus ou moins indépendants du réseau de base ;

2. une sensibilisation importante, liant de façon plus ou moins complète la luminescence d'un activateur aux propriétés des centres plomb ;

3. une distribution complexe de pièges, donnant une forme compliquée à la loi de déclin.

Dans ces conditions, les hypothèses simples de centres isolés ou de pièges uniformément répartis sont insuffisantes.

Si elles peuvent encore s'appliquer aux processus élémentaires, leur généralisation au milieu complexe que constitue un « phosphor » réel est très délicate. Il devient nécessaire, dans ce cas, de tenir compte de la « topographie » du milieu phosphorescent, c'est-à-dire de la répartition spatiale des centres et des pièges, et de distinguer, par exemple, les pièges liés à l'activateur de ceux qui sont liés au réseau de base (53). Le processus monomoléculaire simple peut à la rigueur s'appliquer aux premiers, mais non pas aux seconds. L'électron circulant dans la bande de conduction n'a pas le même comportement s'il se trouve entouré de pièges vides en grand nombre avec très peu de centres inoccupés ou s'il se trouve dans la situation inverse. Dans le premier cas, la recapture est très probable et l'émission beaucoup moins (43). Récemment, CURIE (49) a décrit un mécanisme qui paraît vraisemblable, dans lequel il admet que l'électron sorti du piège peut, soit retomber dans ce piège, soit se recombiner au centre lié à ce piège, soit se déplacer dans la bande de conduction jusqu'à ce qu'il atteigne un centre ou un piège voisin, chacun de ces processus étant affecté d'une certaine probabilité. Cette hypothèse, qui fait dépendre la loi de déclin de la répartition relative des centres et des pièges dans la substance, ne peut conduire à une forme simple de la loi de décroissance que dans des cas bien particuliers ; elle donne, dans le cas général, une loi de déclin qui correspondrait à un processus intermédiaire entre les mécanismes monomoléculaire et bimoléculaire.

D'après les résultats obtenus sur les produits étudiés ici, il convient de distinguer :

1. les pièges liés aux centres europium qui produisent le « pic » de thermoluminescence à $+ 108^{\circ}\text{C}$;
2. les pièges liés aux centres plomb, dont les maxima correspondants sont situés à $- 125$, $- 80$, $- 35$, $+ 70$ et $+ 150^{\circ}\text{C}$;
3. les pièges liés aux centres plomb décelables, dans certains cas, par le maximum à $+ 125^{\circ}\text{C}$;
4. les pièges liés au réseau, dont les « pics » se placent à $+ 38$ et $+ 95^{\circ}\text{C}$. En raison des variations de la hauteur du premier de ces « pics » avec les concentrations en activateurs, on peut attribuer les pièges qui lui correspondent à l'action conjointe des centres multiples et des centres samarium (ou europium), peut-être parce qu'il se forme des associations de centres assez rapprochés pour créer de fortes déformations dans le réseau.

Ces hypothèses permettent d'interpréter les faits observés de la façon suivante.

1. Considérons le cas de l'émission visible des substances contenant de l'euporium. Lorsqu'il n'y a pas de plomb, l'excitation a lieu dans le réseau et les pièges mis en jeu sont ceux qui correspondent aux maxima à 95 et 108°C ; les électrons libérés de ces pièges tombent directement de la bande de conduction dans les centres euporium. Si on ajoute du plomb et si on augmente la concentration en cet activateur, on fait intervenir le rôle sensibilisateur des centres multiples, mais on crée en même temps de nouveaux pièges répartis dans le « pic » à 38°C. On observe alors : le maximum dû à l'euporium à 108°C, les maxima dus au réseau à 95 et 38°C, ceux dus au plomb. Il est légitime de supposer que les pièges des trois premiers types capturent préférentiellement les électrons excités par absorption dans la bande fondamentale du réseau, tout au moins en ce qui concerne les centres euporium assez éloignés des centres plomb pour ne pas subir la sensibilisation. Au contraire, les pièges liés au plomb sont remplis par les électrons issus de ces centres ; l'existence, dans la courbe de thermoluminescence, des maxima qui leur correspondent, est due à la sensibilisation. Il est vraisemblable, cependant, que les électrons des centres multiples peuvent, en partie, s'en évader, voyager dans la région voisine du réseau et, par conséquent, tomber dans les pièges des centres euporium suffisamment rapprochés.

C'est sans doute un phénomène analogue qui fait apparaître le maximum de l'euporium à 108°C dans la courbe de thermoluminescence de l'émission UV des mêmes « substances », l'électron issu d'un centre plomb simple pouvant être capturé dans les pièges d'un centre euporium voisin avant de retourner à son centre originel. Evidemment, ce processus a lieu avec une probabilité bien inférieure à celle de la capture pure et simple de l'électron par les pièges liés à son propre centre et c'est pourquoi le « pic » qui lui est dû apparaît avec une assez faible intensité.

2. Une explication analogue permet d'interpréter les maxima observés pour l'émission visible des corps contenant du samarium mais, dans ce cas, il faut admettre, à cause de la faible intensité du « pic » à 95°C, que la sensibilisation du samarium par le plomb se réalise plus aisément que celle de l'euporium ; c'est ce qu'on a vu précédemment (Cf. chapitre II). Aux fortes concentrations en plomb, on observe un nouveau maximum vers 125°C. Son interprétation est très incertaine. Comme il apparaît seulement pour les hautes teneurs en plomb et qu'il est particulièrement intense dans la courbe de l'émission UV, il semble que les pièges qui lui correspondent existent dans les deux espèces de centres plomb, mais qu'ils ne jouent un rôle (plus ou moins important) que dans certaines conditions ; la présence

de samarium (et aussi celle de manganèse) serait une de ces conditions.

3. On a vu qu'on observe uniquement les maxima dus au plomb dans la courbe de thermoluminescence relative à l'émission visible des corps contenant du praséodyme et du plomb. Ceci s'explique par la forte sensibilisation subie par le praséodyme qui favorise, en même temps, la formation des centres multiples. L'excitation dans les bandes du plomb fait intervenir les pièges liés à ces centres, l'émission sensibilisée ayant lieu ensuite, au moment de la recombinaison des électrons excités avec leurs centres originels. On sait que le praséodyme présente une bande d'excitation propre et aussi qu'il est excitable par irradiation dans la bande du réseau ; il est vraisemblable que sa phosphorescence, dans ce cas, est due à des pièges indépendants du plomb (sans doute liés au réseau), mais la faible intensité de cette émission rend impossible toute vérification ; l'effet de sensibilisation masque le phénomène dès que la teneur en plomb devient un peu importante.

4. Dans l'émission visible des substances au plomb-manganèse on observe uniquement les « pics » associés au plomb, ce qui confirme le fait que le manganèse ne peut, à lui seul, provoquer la phosphorescence de la chaux. Dans la courbe relative à l'émission UV, on voit apparaître, en plus, le maximum faible à 125°C.

En résumé, on peut dire que les résultats obtenus dans l'étude de la phosphorescence semblent confirmer l'hypothèse proposée, suivant laquelle le plomb constituerait dans la chaux des centres étendus possédant leurs propres niveaux de pièges. Les interprétations données ne sont pas incompatibles avec le schéma des barrières de potentiel (figure 12) discuté au chapitre précédent. Toutefois, il n'est pas légitime d'établir une correspondance quantitative entre les positions des niveaux sur le diagramme et les « températures » des maxima lues sur les courbes de thermoluminescence. Pour les électrons fixés dans ces niveaux, l'activation thermique ne provoque vraisemblablement pas leur passage dans la bande de conduction et la valeur de l'énergie correspondante, qui mesure simplement l'énergie de libération des électrons, ne permet pas de représenter la position des niveaux dans le schéma.

Enfin, l'étude de la répartition dans les différents pièges des électrons responsables de l'émission des divers activateurs confirme ce qu'on savait déjà de la sensibilisation. Le samarium et l'europlum peuvent donner lieu à une phosphorescence propre grâce aux électrons capturés dans des pièges indépendants du plomb. Il n'en est pas de même pour le praséodyme et surtout pour le manganèse dont l'émission ne peut se faire que par l'intermédiaire des centres sensibilisateurs.

CHAPITRE IV

Stimulation de la phosphorescence des substances à l'oxyde de calcium

On a vu que lorsqu'on soumet un corps phosphorescent excité à l'action d'un rayonnement de longueur d'onde relativement grande, on observe souvent une variation de l'intensité d'émission. Dans certains cas, cette intensité se met d'abord à croître (on dit qu'il y a « stimulation »), mais comme le phénomène correspond à une dépense plus rapide de la quantité de lumière emmagasinée dans la substance, on aboutit fatalement, après un temps plus ou moins long, à une extinction.

Lorsqu'on pratique cette expérience sur les échantillons de chaux activée étudiés précédemment, on voit qu'elle donne lieu à une double observation.

— Si l'on forme sur un écran excité d'un produit au plomb l'image IR du filament d'une lampe à incandescence, on obtient une stimulation importante de l'émission, limitée au temps pendant lequel s'effectue l'irradiation stimulatrice. On appellera ce phénomène « stimulation momentanée ».

— Si l'on place un « phosphor » contenant du samarium et préalablement excité, dans un faisceau de lumière de Wood, on observe encore une augmentation de l'intensité émise, mais cette stimulation est suivie d'un déclin lorsqu'on supprime l'irradiation UV. On dira alors qu'on a affaire à une « stimulation retardée ».

Ces observations caractérisent les deux types de stimulation que peuvent présenter les substances à la chaux. Les faits expérimentaux se fondent dans les deux cas sur l'éjection, sous l'action du rayonnement stimulateur, des électrons capturés, et leur étude met en évidence un certain nombre d'analogies ; cependant, de notables différences montrent que les phénomènes reposent sur des mécanismes différents.

STIMULATION MOMENTANÉE

La figure 17 donne une idée des variations subies par l'intensité d'émission sous l'action de la lumière stimulatrice. On remarque que la variation de l'intensité au début et à la fin de l'irradiation est pratiquement instantanée, c'est-à-dire que le phénomène de stimulation ne présente ni inertie dans son établissement, ni déclin. On voit aussi que l'intensité stimulée est très supérieure à celle de la phospho-

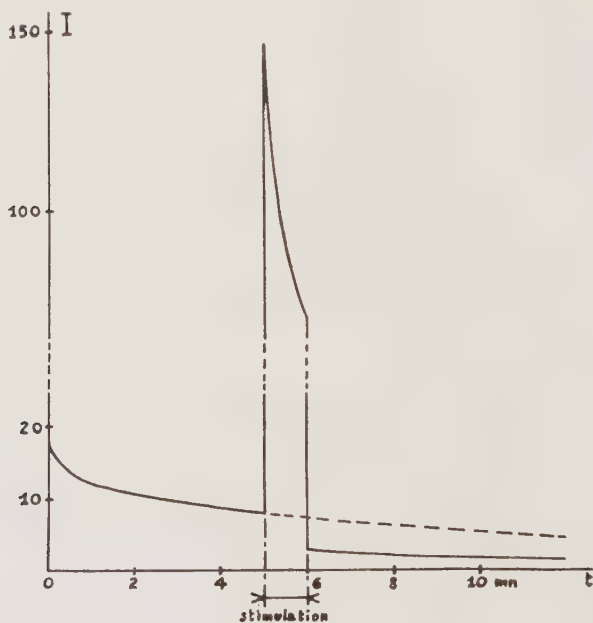


FIG. 17.

rescence normale. L'épuisement rapide de la quantité de lumière emmagasinée dans la substance au moment de l'excitation se traduit par le fait que la courbe représentant le déclin de la phosphorescence résiduelle après la fin de l'irradiation stimulatrice se trouve constamment au-dessous de celle qui représente le déclin de la phosphorescence normale. D'ailleurs ces deux courbes se rapprochent asymptotiquement l'une de l'autre ; à ce moment tous les pièges du « phosphor » sont pratiquement vidés.

Spectre de l'émission stimulée.

Pour étudier la composition de la luminescence stimulée, on utilise le dispositif du cylindre tournant décrit au chapitre II (figure 4). On forme sur la partie de la bande phosphorescente centrée sur le spectrographe l'image IR du ruban de tungstène d'une lampe Philips de 100 w-6 V ; le filtre IR utilisé est un Corning 2 540 qui ne transmet que les radiations de longueurs d'onde supérieures à $0,8 \mu$. En raison de l'augmentation de brillance due à la stimulation, les temps de pose n'ont jamais dépassé 3 heures.

On a ainsi vérifié que les émissions UV et visibles des activateurs étudiés étaient toutes stimulables. Mais alors que les émissions du plomb, du manganèse et du praséodyme sont stimulées fortement et pratiquement dans le même rapport, celle du samarium ne l'est que d'une façon moyenne et celle de l'euporium faiblement. Ce point doit être rapproché des différences observées dans le rôle sensibilisateur du plomb vis-à-vis de ces divers activateurs.

Spectre de stimulation.

Toutes les radiations du spectre ne donnent pas une stimulation de même intensité. La courbe représentant la variation de la « stimulabilité » en fonction de la longueur d'onde incidente constitue ce qu'il est convenu d'appeler le « spectre de stimulation ».

Une première méthode a été utilisée pour la partie IR du spectre (6). Son principe repose sur la mesure de la densité de l'image obtenue en photographiant, à l'aide d'un appareil très ouvert, une plage phosphorescente stimulée sous l'action d'un rayonnement quasi-monochromatique. A cause de la longue durée des poses, le corps à étudier est disposé autour du cylindre tournant (figure 4). Les radiations IR, issues d'une lampe Philips 100 w-6 V, sont filtrées par un verre Corning 2 540, puis séparées au moyen d'un monochromateur Leiss. On réalise, pour chaque bande spectrale utilisée, l'égalisation des énergies incidentes en agissant sur l'alimentation de la lampe ; on contrôle l'opération à l'aide d'une pile thermoélectrique de Moll débitant dans un galvanomètre Zernicke de faible résistance. Compte tenu de la sensibilité spectrale des plaques photographiques et de la transmission des filtres, on peut, comme dans le cas des spectres d'excitation, obtenir les courbes relatives soit à l'émission UV, soit à l'émission visible des substances.

Ce dispositif a permis de montrer que, dans le domaine exploré (qui va de $1,7 \mu$ à $0,85 \mu$), le spectre de stimulation est le même aussi bien pour l'émission UV du plomb que

pour les émissions visibles des divers activateurs. Il comprend essentiellement une bande présentant un maximum vers $1,3 \mu$.

Pour prolonger les mesures vers le visible, on est évidemment gêné par le fait que la longueur d'onde de la radiation stimulatrice se rapproche du domaine d'émission. On peut, cependant, en se limitant à l'étude de la bande UV du plomb, pousser les observations jusqu'à $0,55 \mu$; le résultat obtenu se généralise normalement au cas des émissions visibles.

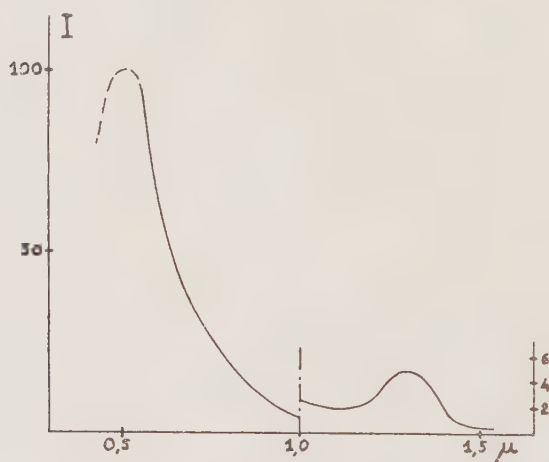


FIG. 18.

Le montage précédent est alors modifié de la façon suivante. Le « phosphor » placé dans une capsule fixe, reçoit à 45° le faisceau stimulateur issu du monochromateur. L'intensité de la lumière émise est mesurée à l'aide d'un tube photomultiplicateur RCA 1P21 dont on lit directement la réponse sur un microampèremètre sensible. On isole la bande d'émission UV en plaçant devant la photocathode un filtre bleu. On commence par exciter la substance à saturation. On laisse ensuite décliner un temps déterminé (50 secondes en général), enfin on stimule. On note au microampèremètre l'intensité de la phosphorescence initiale et celle de la stimulation, en tenant compte, éventuellement, de la lumière directe transmise par le système. On répète le cycle pour chaque longueur d'onde.

Les courbes ainsi obtenues sont toutes semblables, quelle que soit la composition du corps étudié. Elles débuent vers $1,6 \mu$ et atteignent un premier maximum vers

1,3 μ ; elles décroissent ensuite légèrement jusqu'à 1,1 μ , puis se relèvent avec une pente de plus en plus grande. A 0,55 μ elles paraissent proches d'un maximum ; à cette longueur d'onde, la valeur de la « stimulabilité » est environ 20 fois celle observée au maximum de la bande IR (1,3 μ).

Il n'a pas été possible, par une méthode directe, de prolonger le spectre précédent vers les courtes longueurs d'onde. Par contre, on peut obtenir l'allure du phénomène, dans ce domaine spectral, en utilisant l'effet d'extinction par épuisement que produit une stimulation d'intensité suffisante ; à un maximum de « stimulabilité » doit correspondre un maximum d'extinction de la phosphorescence. L'expérience porte sur un écran identique à celui utilisé pour l'obtention des spectres d'excitation. On l'excite puis, après un déclin suffisant, on forme sur la couche luminescente le spectre d'une source très intense (arc au graphite). On stimule ainsi de 15 à 20 minutes, puis on applique l'écran contre une plaque photographique en posant un temps convenable.

L'étude des clichés obtenus montre que :

— Il existe bien un maximum du spectre de stimulation situé vers 0,55 μ , à partir duquel la courbe décroît jusqu'au début du spectre d'excitation.

— La stimulation se produit dans tout le domaine spectral compris entre l'extrémité de la zone d'excitation et la longueur d'onde 1,6 μ . En particulier, comme on l'a observé sur d'autres « phosphors » (54, 56), on doit avoir, dans la région d'émission, une véritable auto-stimulation.

Lorsqu'on fait l'expérience précédente sur des substances présentant à la fois les deux types de stimulation, on peut distinguer trois zones sur les spectrogrammes : une zone d'extinction par stimulation momentanée, une zone d'émission accrue par stimulation retardée et une zone d'excitation.

En résumé, le spectre de stimulation momentanée a l'aspect représenté sur la figure 18.

Le fait que ce spectre soit identique pour des produits ayant des courbes de thermoluminescence différentes, indique déjà qu'il n'y a pas de rapport étroit entre le spectre de stimulation et la répartition des pièges dans la substance. On aurait pu, par exemple, essayer de faire correspondre aux deux bandes du spectre de stimulation les deux maxima principaux des courbes de thermoluminescence des « phosphors » au plomb ; mais comme l'écart énergétique entre les niveaux de pièges de ces substances est de quelques dixièmes d'électron-volt seulement et celui des maxima de stimulation 1,3 eV environ, on doit en conclure que la forme du spectre de stimulation n'est pas liée à celle de la distribution des pièges.

Action des radiations stimulatrices sur les électrons capturés.

Cette action est mise en évidence par les variations de l'intensité d'émission.

Le dispositif expérimental est analogue à celui utilisé pour l'obtention des courbes de thermoluminescence (figure 14). On a simplement introduit dans le montage une source de radiations stimulatrices (il s'agit, sauf indication contraire, de radiations infra-rouges). Cette source S est une lampe à ruban de tungstène Philips 100 w-6 V dont on focalise l'émission, à l'aide d'un objectif très ouvert O, sur la substance fixée en P sur la pastille du dewar. On interpose en K le filtre IR Corning 2 540 et un filtre interférentiel qui ne transmet pas les radiations IR de grande longueur d'onde. On peut, à l'aide d'un rhéostat, faire varier la puissance rayonnée par la lampe. L'excitation de la phosphorescence se fait au moyen d'un arc au mercure basse pression II.

J'ai étudié la stimulation momentanée sur l'émission UV d'un produit contenant 3 % de plomb, afin de me placer dans les conditions les plus simples. Un filtre bleu F, disposé devant la cellule, sélectionne la bande spectrale étudiée. Dans ces conditions, l'erreur due à l'action sur la photocathode de la lumière transmise par l'ensemble garde une valeur acceptable.

1. *Stimulation dans les pièges très profonds.* — On a vu que la thermoluminescence ne pouvait mettre en évidence l'existence des pièges profonds, par suite de l'influence prédominante, aux températures correspondantes, des transitions non-radiatives. La stimulation peut, au contraire, révéler cette existence.

D'après une méthode proposée par BULL et MASSEX (57), on excite le « phosphor » à haute température (supérieure à 150°C) ; seuls sont alors remplis les pièges profonds pour lesquels la durée de vie, à cette température, est supérieure à la seconde. En refroidissant, on « fige » les électrons dans ces pièges car leur durée de vie moyenne devient alors très grande. Sous l'effet de la stimulation, l'augmentation d'intensité produite est due uniquement à ces électrons et prouve ainsi l'existence des pièges profonds.

L'expérience a été réalisée aux trois températures : 150, 230 et 300°C. On obtient respectivement les valeurs 20, 12 et 4 pour la « stimulabilité » (en unités arbitraires), valeurs très faibles quand on les compare à celles obtenues à la température ambiante et qui sont de l'ordre de 40 000. C'est évidemment les électrons des pièges les plus profonds (maximum de thermoluminescence à 150°C) qui sont responsables de ces très faibles stimulations ; leur durée de vie

moyenne qui est voisine de la seconde à 150°C devient très petite à 230 et 300°C.

On peut donc dire qu'il n'existe pas dans la substance étudiée de pièges plus profonds que ceux décelés en thermoluminescence. Ceci est différent de ce qu'on observe dans le cas de certains sulfures et sélénures à deux impuretés pour lesquels on a montré que la stimulation était principalement due aux électrons fixés dans les pièges profonds créés par l'un des activateurs.

2. *Quantité de lumière émise en stimulation.* — On sait que, si I est l'intensité de la luminescence au temps t , l'énergie restant dans le « phosphor » au temps t (« somme de lumière ») est donnée par :

$$S = \int_t^{\infty} Idt.$$

Lorsque l'émission se produit sous stimulation, la valeur de S ainsi obtenue caractérise la « somme de lumière optique », c'est-à-dire le nombre d'électrons pouvant, après absorption de la radiation stimulatrice, donner une transition radiative. Lorsqu'on utilise une élévation de température pour accélérer l'épuisement, S représente la « somme de lumière thermique », c'est-à-dire le nombre d'électrons donnant, après activation thermique, une transition radiative. La comparaison des valeurs de S ainsi obtenues permet de se faire une idée du nombre d'électrons mis en jeu dans la stimulation.

Pour déterminer la somme optique S_o , on stimule la substance excitée jusqu'à extinction à peu près complète de la phosphorescence. On obtient la somme thermique S_t en portant la température de la substance à une valeur assez élevée, mais inférieure à celle pour laquelle les transitions non-radiatives deviendraient prépondérantes. On commence les mesures, dans les deux cas, à un moment déterminé du déclin (au bout de deux secondes). On vérifie, en fin d'expérience, que l'action de l'IR ne donne pas de stimulation appréciable. Bien que les mesures se rapportent uniquement à l'émission UV et, par suite, aux seuls électrons qui en sont responsables, les résultats sont néanmoins corrects, puisque, comme on l'a vu plus haut, le comportement des deux bandes d'émission, UV et visible, est absolument identique.

On intègre par une méthode graphique en mesurant les aires limitées par les courbes obtenues. L'axe des t et la parallèle à l'axe des I tracée au temps $t = 2$ secondes.

On trouve ainsi une somme optique légèrement supérieure à la somme thermique avec un rapport S_o/S_t égal à 1,03. Ce rapport peut être regardé comme égal à 1 si l'on tient compte de l'erreur par défaut commise sur S_t en raison

des transitions non-radiatives qui se produisent inévitablement.

Il est intéressant de comparer ces valeurs à celle de la somme optique sous déclin normal S_a qui représente la quantité de lumière émise en phosphorescence. La détermination est évidemment moins précise à cause de l'existence d'une « queue » de déclin très importante, qui explique qu'on observe une stimulation encore appréciable plusieurs jours après l'excitation. Pour évaluer approximativement la valeur de cette « queue » de déclin, on s'est servi du fait que les points expérimentaux représentant l'intensité en fonction du temps se placent assez bien, à partir d'un temps suffisamment grand, sur une courbe exponentielle. Avec cette valeur approchée de S_a , on obtient un rapport S_0/S_a égal à 1,06, c'est-à-dire pratiquement identique au précédent.

En conclusion, on voit que les pièges vidés par la stimulation ne sont autres que ceux mis en évidence par la thermoluminescence. La stimulation n'amène ni une augmentation de l'énergie émise, ni une diminution de cette même énergie. D'un côté, les substances à la chaux se distinguent de certains « phosphors » particulièrement stimulables qui, par suite de la présence d'un grand nombre d'électrons capturés dans des pièges très profonds, donnent des sommes optiques largement supérieures aux sommes thermiques (59). D'un autre côté, dans la stimulation, pour ces mêmes substances, il n'y a pas augmentation de la probabilité des transitions non-radiatives.

3. *Nature des pièges mis en jeu.* — J'ai cherché à vérifier s'il existe une relation simple entre l'intensité de la lumière stimulée et le nombre d'électrons capturés à l'instant où débute la stimulation. A cet effet, il suffit de comparer l'énergie restant emmagasinée dans la substance à différents moments du déclin avec la valeur de l'intensité stimulée à ces mêmes moments. J'ai ainsi trouvé, pour des temps de déclin de 5 secondes, 4 et 47 minutes, des rapports « somme de lumière / intensité stimulée » égaux (en unités arbitraires) à 0,09, 0,11 et 0,19.

On voit, compte tenu des erreurs inévitables commises dans la détermination des sommes optiques pour de faibles intensités d'émission, que les nombres obtenus sont du même ordre de grandeur. On peut admettre, en première approximation, que l'intensité stimulée varie de la même manière que la quantité de lumière restant dans le « phosphor ». Ainsi, la valeur de la stimulation ne dépend que du nombre de pièges remplis et non de leur profondeur: l'action de l'IR s'exerce sur les électrons de tous les pièges, sans distinction.

4. *Stimulation dans la bande visible.* — J'ai voulu voir ensuite si les résultats précédents sont valables lorsque la stimulation est effectuée par des radiations situées dans la bande $0,55 \mu$ du spectre de stimulation. Dans ce cas, le rayonnement stimulateur est constitué par les raies jaunes de l'arc au mercure, convenablement filtrées. On obtient les résultats suivants :

— la somme de lumière sous stimulation S'_0 est encore voisine de la somme thermique. Le rapport S'_0/S_t a la valeur 1,20. Les erreurs expérimentales étant relativement importantes, on peut encore admettre que ce rapport est égal à l'unité ;

— la stimulation ne présente ni inertie, ni déclin décelables ;

— la stimulation par l'IR est affectée de la même manière par une stimulation préalable de courte durée, que cette dernière ait été faite à l'aide de radiations visibles ou d'un rayonnement IR ; il en est de même lorsqu'on étudie la stimulation par le visible.

Les radiations des bandes visible et IR agissent donc de façon identique ; dans les deux cas, la stimulation met en jeu les mêmes pièges. On n'observe pas les différences signalées sur d'autres substances par GARLICK et MASON (54).

5. *Recapture en stimulation.* — On a vu que le phénomène de stimulation ne présentait ni inertie, ni déclin appréciables, ce qui semble prouver que les électrons éjectés des pièges se recombinaient directement aux centres vides, sans retomber dans d'autres pièges. Il est cependant nécessaire de préciser ce point car la recapture, dans le cas où elle est très faible, peut donner lieu à un effet d'inertie ou de déclin inobservable dans les conditions usuelles. Pour obtenir une preuve plus directe de la recapture, il convient d'effectuer une expérience de thermoluminescence après avoir vidé une partie des pièges par stimulation. On excite la substance à la température ambiante, laissant ainsi vides les pièges superficiels ; on refroidit à -196°C et on stimule par l'IR jusqu'à ce que l'intensité d'émission s'abaisse à la moitié de sa valeur initiale. On peut admettre alors que les pièges primitivement remplis se sont vidés en grande partie. On réchauffe enfin à vitesse constante en opérant comme pour l'étude de la thermoluminescence classique. On effectue un essai comparatif sans stimulation. L'examen des courbes montre que :

— les pièges superficiels ne sont pas remplis par la stimulation ;

— les pièges profonds sont vidés de la même manière par la stimulation, quelle que soit leur profondeur ;

— la stimulation par l'IR et par les radiations visibles donne des résultats identiques.

Ainsi, dans la stimulation momentanée, il n'y a pas recapture des électrons éjectés. Les substances étudiées ici se distinguent donc, à ce point de vue, d'autres « phosphors » stimulables pour lesquels le repiégeage a été prouvé de façon indubitable (54). Il est légitime de penser, comme on le verra plus loin, que cette absence de recapture est due au fait que l'électron ne se déplace pas dans le cristal, mais reste lié au centre dont il provient.

Enfin, la thermoluminescence confirme le fait que la radiation stimulatrice, quelle que soit sa longueur d'onde, éjecte de façon analogue et sans distinction de profondeur, les électrons de tous les pièges remplis.

6. *Déclin sous stimulation continue.* — Il est impossible de mettre la courbe représentant la décroissance de l'émission sous stimulation, sous une forme simple. On peut remarquer qu'elle se rapproche d'une hyperbole lorsque la stimulation est faite dans les premiers instants du déclin de phosphorescence. Lorsqu'on stimule après des temps de déclin croissants, on observe une déviation de plus en plus grande à partir de cette forme simple. Il n'est pas davantage possible d'appliquer l'équation qu'ELICKSON et PARKER (60) ont déduite (en tenant compte de l'absorption des radiations visibles et IR dans les diverses couches de la substance) d'une hypothèse fondée sur un processus bimoléculaire et qu'ils ont vérifiée sur un certain nombre de « phosphors » stimulables.

Le processus de retour des électrons capturés aux centres vides n'est donc certainement pas simple. La vitesse de ce retour ne dépend pas uniquement du nombre de centres vides ou de pièges pleins comme le laisserait supposer le fait que la recapture est inexistante. En fait, la loi du déclin est très éloignée d'une exponentielle.

7. *Influence de la température sur la stimulation.* — La température n'a pas d'influence appréciable sur la stimulation. En particulier, celle-ci se produit à basse température (— 196°C) dans les mêmes conditions qu'à la température ordinaire. Alors que GARLICK et MASON (54) avaient observé sur les sulfures l'existence d'une température limite au-dessous de laquelle la stimulation ne peut avoir lieu, il a été impossible, dans mes expériences, de mettre en évidence un tel phénomène, et de trouver une preuve quelconque qu'une activation thermique soit nécessaire pour extraire les électrons des pièges.

STIMULATION RETARDÉE

On peut se rendre compte, sur la figure 19, comment varie l'intensité d'émission sous l'action de la radiation stimulatrice. Au début de l'irradiation, on observe une augmentation très rapide de l'intensité, mais celle-ci n'atteint son maximum qu'avec une certaine inertie. Cette augmentation est surtout importante lorsqu'on effectue la stimulation dans les premiers stades du déclin (courbe I) ; dès que le temps de déclin a dépassé une minute (courbe II), la valeur de l'intensité de l'émission stimulée devient inférieure à celle de la phosphorescence en fin d'excitation. Lorsqu'on cesse d'irradier par le rayonnement stimulateur, l'émission subit un déclin rapide, mais conserve une intensité longtemps supérieure à celle qu'elle aurait au même instant en phosphorescence normale.

La libération des électrons piégés s'accompagne donc ici d'une recapture importante ; seule, une partie de ces électrons atteint directement les centres vides. Dans les premiers instants du déclin de phosphorescence, le nombre de pièges vides est relativement petit, la recapture est faible et le passage direct aux centres plus probable. Au cours du déclin, le nombre de pièges vides augmentant, le processus de recapture prend de plus en plus d'importance. Alors, l'action des radiations stimulatrices aboutit à une véritable redistribution des électrons des pièges à grande durée de vie dans les pièges à durée de vie plus courte. La stimulation continuant, les électrons ayant subi la recapture sont à leur tour éjectés et se recombinent aux centres vides, si bien qu'au bout d'un temps assez long, on arrive à une extinction de la phosphorescence par épuisement de la quantité de lumière emmagasinée durant l'excitation.

Spectre de l'émission stimulée.

L'émission du plomb ne présente pas la stimulation retardée. Pour le vérifier, on a mesuré sur un produit au plomb-samarium l'intensité de l'émission UV avant et après une courte stimulation en lumière de Wood qui provoque une forte augmentation de la luminescence visible ; cette intensité ne subit aucun accroissement. De même, ainsi que le montre l'examen visuel, les émissions visibles du plomb et du manganèse ne sont pas stimulables. Seules, celles des terres rares le sont ; la « stimulabilité » décroît du samarium, à l'euporium et au praséodyme. Dans le cas des corps au samarium, elle présente un optimum pour la concentra-

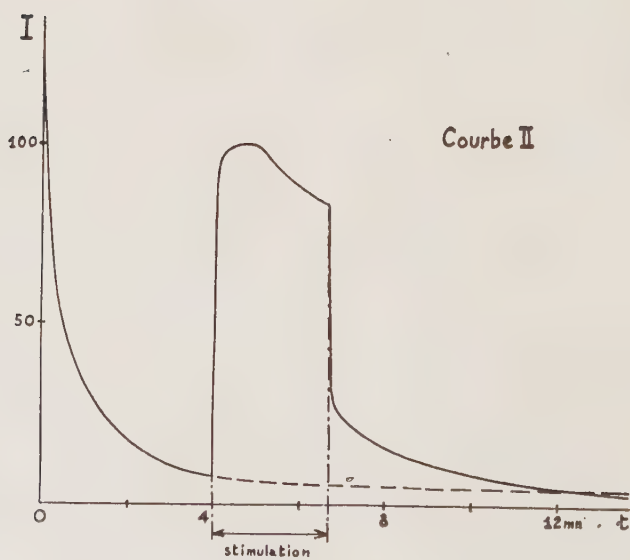
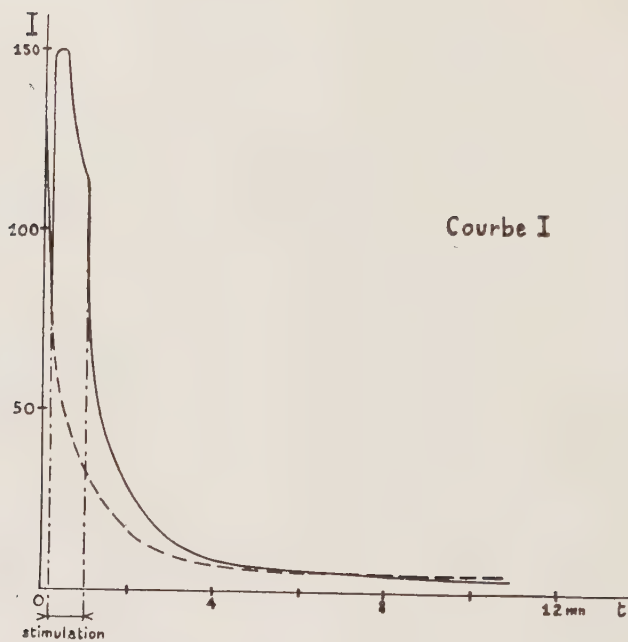


FIG. 19.

tion 0,5 % en plomb ; cette propriété est vraisemblablement due au fait que la substance possède des pièges de courte durée de vie à la température ambiante et que les électrons subissent la recapture dans ces pièges, produisant la forte intensité observée immédiatement après la fin de la stimulation.

Pour obtenir le spectre de l'émission stimulée, j'ai dû faire l'enregistrement spectrographique pendant l'irradiation stimulatrice afin d'avoir des temps de pose acceptables. Le rayonnement stimulateur provient d'une lampe à mercure moyenne pression munie d'un verre de Wood. Un essai comparatif a permis de vérifier que l'intensité de la fluorescence excitée par ces radiations est d'une importance négligeable devant celle de la phosphorescence stimulée.

Les clichés obtenus montrent que le spectre émis en stimulation est identique à celui de la phosphorescence normale ; en particulier, les substances au praséodyme donnent, sous stimulation, leur spectre primaire.

Spectre de stimulation.

Ce spectre a été déterminé en stimulant par une radiation donnée et mesurant l'accroissement de brillance après cessation de l'irradiation. A cet effet, une petite plage du « phosphor » à étudier est excitée à l'aide d'un arc au mercure ; on laisse décliner pendant un temps suffisant pour avoir une luminescence résiduelle très faible, en élevant, si besoin est, la température de la substance. On forme alors sur l'écran l'image monochromatique stimulatrice en s'arrangeant pour qu'elle couvre entièrement la plage phosphorescente. On stimule 90 secondes, temps nécessaire pour que, dans les conditions de l'expérience, l'augmentation de brillance atteigne son maximum. Aussitôt après la fin de l'irradiation, on porte l'écran stimulé contre une plaque photographique (Lumière Super-Panchro) en interposant un filtre jaune Wratten n° 16. On pose ainsi pendant un temps donné (20 secondes). On répète l'opération pour diverses longueurs d'onde ; un essai comparatif effectué sans stimulation donne la valeur de la phosphorescence au moment de la fin de l'irradiation. On obtient ainsi des plages de densités variables ; la courbe représentant ces densités en fonction de la longueur d'onde peut servir à représenter le spectre de stimulation retardée.

J'ai utilisé deux types de sources pour obtenir le rayonnement monochromatique stimulateur :

1. Dans le domaine des radiations visibles et IR (4 200 à 11 000 Å), une lampe à ruban de tungstène Philips 100 w-6 V ; la lumière est rendue approximativement mono-

chromatique à l'aide d'un jeu de filtres interférentiels ne transmettant qu'une bande étroite de longueur d'onde (300 Å environ).

2. Dans l'UV (de 2 550 à 4 350 Å), un arc au mercure moyenne pression, dont on isole les raies d'émission à l'aide d'un monochromateur en quartz Leiss.

On vérifie, à l'aide de la pile thermoélectrique de Moll que les énergies stimulatrices incidentes sont égales pour toutes les longueurs d'onde. Cette égalisation est réalisée en agissant sur l'alimentation de la lampe à incandescence ou, pour l'UV, en interposant sur le faisceau incident, des filtres absorbants en quartz platiné (61).

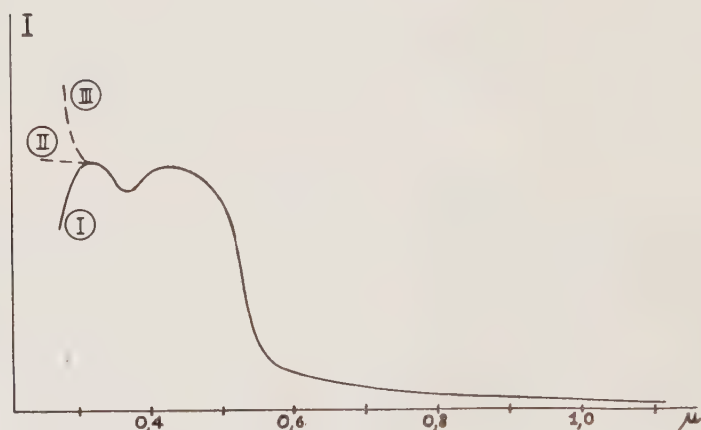


FIG. 20.

Les courbes obtenues (figure 20) sont identiques pour l'émission des trois terres rares étudiées. La « stimulabilité » est très faible de 1,1 à 0,6 μ ; elle présente deux maxima, l'un vers 0,43 μ , l'autre vers 0,32 μ . Pour les corps contenant du plomb, la courbe représentative s'infléchit jusqu'au domaine d'excitation (0,28 μ) (courbe I) ; pour les autres substances, elle présente un palier sensiblement horizontal jusqu'à la limite des mesures (0,25 μ) (courbe II). Dans le cas particulier des produits au praséodyme, la courbe s'élève rapidement après 0,32 μ qui est la limite du domaine d'excitation (courbe III).

Ainsi, le spectre de stimulation est indépendant de l'activateur. Chaque piège peut être vidé sous l'action de toutes les radiations de longueur d'onde inférieure à une certaine limite, l'aspect du spectre de stimulation étant vraisemblablement lié à la probabilité de la transition d'absorption.

Action des radiations stimulatrices sur les électrons capturés.

On mesure les variations de l'intensité se produisant lors de la stimulation par un dispositif analogue à celui utilisé, dans le même but, pour la stimulation momentanée (figure 14).

Les radiations stimulatrices proviennent d'une lampe à mercure S pourvue d'un filtre interférentiel K transmettant une bande spectrale de longueur d'onde moyenne 4 040 Å, d'un filtre Calflex (qui arrête les radiations IR) et d'un filtre Wratten n° 35 absorbant la lumière parasite. L'émission visible du corps phosphorescent est isolée à l'aide d'un filtre Wratten 25 Å, disposé en F devant le photomultiplicateur.

À cause des difficultés expérimentales et du faible rendement de la stimulation, je n'ai fait l'étude complète du phénomène que sur le « phosphor » le plus stimuable, c'est-à-dire celui contenant 0,5 % de plomb et 0,1 % de samarium. J'ai vérifié ensuite que les conclusions tirées pouvaient s'appliquer au cas des substances contenant du praséodyme ou de l'euprium.

1. *Sommes de lumière optique et thermique.* — Le calcul de la somme optique S_o et de la somme thermique S_t , effectué comme pour la stimulation momentanée, conduit à la conclusion que, dans le cas du samarium, S_o est très supérieur à S_t . On obtient : $S_o/S_t \approx 2,8$. L'écart ne peut être dû aux transitions non-radiatives et il faut en conclure que la stimulation, tout en affectant uniquement l'émission propre du samarium, intéresse à la fois les électrons qui se recombinaient normalement aux centres samarium et ceux qui donneraient sans stimulation l'émission UV de la substance.

Pour vérifier cette hypothèse, j'ai cherché comment varie l'intensité de la bande UV lorsqu'on provoque par stimulation prolongée l'extinction de la luminescence visible. En fin de stimulation, cette intensité atteint une valeur très faible par rapport à celle qu'on aurait observée après un même temps de déclin en phosphorescence normale. C'est donc que les pièges contenant les électrons donnant normalement l'émission UV sont vidés aussi par la stimulation ; les électrons ainsi éjectés retombent dans les centres samarium et la luminescence de la bande UV subit une « extinction » par « pénurie » d'électrons de recombinaison.

On vérifie, par ailleurs, que le rapport S_o/S_t de la somme de lumière émise en phosphorescence normale à la somme de lumière thermique est voisin de l'unité.

Les produits à l'euprium donnent lieu aux mêmes remarques. Pour eux aussi, la somme de lumière optique est plus grande que la somme thermique ; le rapport

$S_o/S_t = 1,12$ est toutefois moins élevé. Comme la « stimulabilité » de ces substances est moins grande, le déclin sous stimulation possède une longue « queue » difficilement mesurable ; par suite, l'épuisement n'est complet qu'au bout d'un temps assez long, au cours duquel un nombre important d'électrons donne l'émission UV. Ce dernier phénomène joue davantage encore pour les corps au praséodyme, à cause de leur « stimulabilité » plus faible ; en raison de l'importance relative des dernières phases du déclin, dont il est très difficile de tenir compte, il est normal de trouver pour la somme optique calculée, par exemple, sur les premières 12 500 secondes de déclin, une valeur inférieure à la somme thermique ($S_o/S_t = 0,75$).

2. *Recapture en stimulation.* — La recapture en stimulation est déjà mise en évidence à la fois par l'inertie et le déclin de l'émission. Cependant, une étude directe peut être faite par l'intermédiaire des courbes de thermoluminescence.

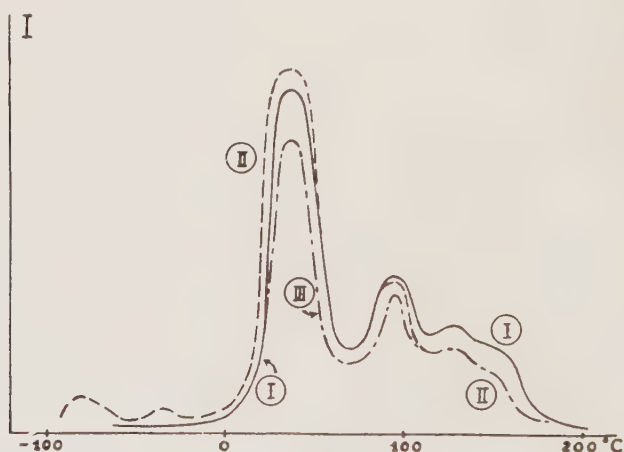


FIG. 21.

La figure 21 représente les courbes obtenues sans et avec stimulation. La courbe I est relative au cas où l'on excite à 20°C, refroidit à la température de l'azote liquide (-196°C), puis réchauffe avec une vitesse constante. La courbe II est celle d'une expérience analogue, mais où le réchauffement a été précédé d'une stimulation partielle à -196°C . On remarque que les pièges profonds ont été vidés et que les pièges superficiels se sont remplis, faisant apparaître en particulier, les maxima à -80 et -35°C . Il existe une profondeur de pièges pour laquelle, pour une

énergie incidente donnée, l'éjection des électrons due à la stimulation est compensée par la recapture des électrons issus des pièges profonds ; dans le cas présent, elle se situe vers $+ 70^{\circ}\text{C}$.

La courbe III traduit une expérience analogue à II, mais où la stimulation est effectuée à 20°C , avant le refroidissement. Elle est intermédiaire entre I et II. Elle se raccorde à II du côté des températures élevées, car, dans les deux cas, les pièges profonds sont vidés de la même manière. Elle se raccorde à I aux basses températures, car la recapture remplit des pièges de durée de vie très courte à 20°C , donc indécélables dans l'expérience réalisée.

Les mêmes essais, effectués après excitation à 150°C , température à laquelle les électrons des pièges de profondeur moyenne (« pics » à $+ 38$ et $+ 95^{\circ}\text{C}$) sont très instables, montrent que la recapture a lieu dans tous les pièges, pourvu qu'il existe des pièges remplis de plus grande profondeur.

On obtient des résultats identiques sur les substances contenant de l'euprium ou du praséodyme.

L'étude de l'inertie et du déclin de l'émission stimulée peut donner une idée de l'importance de la recapture. On peut déterminer approximativement la probabilité de repiégeage en remarquant que l'intensité émise juste avant la cessation de la stimulation ne dépend pratiquement que du nombre d'électrons libérés des pièges profonds (l'action de la stimulation sur les pièges superficiels remplis étant compensée par la recapture dans ces pièges vides), alors que l'intensité de la phosphorescence résiduelle au moment de la coupure ne dépend que du nombre d'électrons recapturés dans les pièges superficiels. Le calcul montre (62) que le rapport de ces deux intensités peut servir à donner une limite inférieure à la valeur de la constante de recapture α , pour les pièges ayant une durée de vie supérieure au temps d'irradiation stimulatrice.

L'application de cette méthode aux trois classes de substances stimulables étudiées ici, donne respectivement les valeurs $\alpha = 1/3, 1/2, 9/10$ pour les corps au samarium, à l'euprium, et au praséodyme. Ce sont donc ces derniers qui ont la probabilité de recapture la plus grande.

3. *Déclin de la luminescence stimulée.* — Les courbes de déclin sous stimulation continue ne représentent pas des lois simples ; c'est une observation qui confirme la complexité du processus de stimulation. Toutefois, les vitesses de déclin tendent à devenir de plus en plus faibles, à mesure que la stimulation est effectuée à un stade plus avancé du déclin. C'est que le nombre de pièges superficiels vides devenant de plus en plus grand, la probabilité de repiégeage

se met à croître rapidement. Alors, l'inertie observée dans l'augmentation de brillance devient plus grande et le palier correspondant au maximum est très aplati et très large.

Le déclin *après stimulation* présente un caractère remarquable pour le corps au samarium étudié. La courbe correspondante a la même allure quel que soit le stade du déclin où est effectuée la stimulation et cette courbe est analogue à celle qui représente le déclin de phosphorescence normale. C'est que, tout au moins pour les premières minutes du déclin de phosphorescence, la plus grande partie des électrons produisant l'émission provient du groupe de pièges donnant un « pic » à $+ 38^{\circ}\text{C}$; ce sont ces pièges qui, vidés rapidement dès le début de la phosphorescence normale, donnent lieu à une recapture intense quel que soit le moment de la stimulation, et ce sont eux encore qui fournissent la plus grande partie des électrons responsables de l'intensité émise aussitôt après la stimulation, l'intervention des électrons fixés dans les pièges à vie plus longue (maximum de thermoluminescence à $+ 95^{\circ}\text{C}$) ne se faisant sentir qu'après un temps assez grand.

La même observation est valable, à la précision des mesures, pour le « phosphor » à l'euporium étudié. Par contre, pour les substances au praséodyme dont la courbe de thermoluminescence est totalement différente, les courbes de déclin après stimulation et de déclin en phosphorescence normale ne présentent pas le même aspect.

4. *Action de la température sur la stimulation.* — La stimulation se produit à basse température ($- 196^{\circ}\text{C}$) dans les mêmes conditions qu'à la température ambiante. En particulier, la « stimulabilité » dépend, tout au moins en première approximation, davantage du nombre total d'électrons capturés que de l'intensité de phosphorescence au moment où se produit l'irradiation stimulatrice.

ESSAI D'INTERPRÉTATION DES PHÉNOMÈNES DE STIMULATION

On peut regarder schématiquement la stimulation comme un retour dans les centres de luminescence vides des électrons libérés des pièges après absorption d'un quantum. En fait, on sait peu de choses sur le mécanisme de l'action des radiations stimulatrices et sur le processus de retour des électrons éjectés. C'est que les diagrammes habituels sont insuffisants pour donner une idée correcte des phénomènes complexes qui se produisent ; il semble, en particulier, qu'au voisinage d'une impureté perturbant for-

tement le champ interionique, comme c'est le cas des centres plomb, la bande de conduction doit subir des déformations importantes.

1. La stimulation momentanée, qui ne se manifeste que dans les substances contenant du plomb, semble liée à cet activateur ; la stimulation retardée, au contraire, qui se produit avec les différents métaux des terres rares, doit faire intervenir plus directement le réseau. Dans le premier cas, les électrons demeureraient liés aux centres plomb auxquels ils appartiennent, et l'émission des autres activateurs serait stimulée grâce à l'effet sensibilisateur du plomb ; la stimulation momentanée ne s'appliquerait pas aux centres isolés qui ne subissent pas cette sensibilisation (une partie des centres samarium, la plus grande partie des centres europium). Dans le second cas, les électrons éjectés seraient susceptibles de se déplacer dans le réseau pour se combiner à tous les centres terre-rare.

2. On peut se demander comment se fait l'absorption de la radiation stimulatrice. Les mesures (63) ont toujours montré que cette absorption n'a lieu qu'après l'excitation du « phosphor ». On admet souvent qu'elle se produit dans les pièges remplis (64, 65) et, en effet, dans certains cas (58), le spectre de stimulation est caractéristique d'un des activateurs introduits (activateur auxiliaire) et relativement indépendant du corps de base. Dans d'autres cas, par contre, on observe une certaine similitude entre les spectres de stimulation obtenus pour des activateurs et des corps de base différents (par exemple, ZnS (Pb-Cu) de FONDA (66) et CaO (Pb)). Ceci, et le fait qu'il a été jusqu'à maintenant très difficile de dépasser en stimulation la longueur d'onde $1,6 \mu$, prouvent que le réseau doit intervenir dans le processus de l'absorption (66). Pour expliquer cette constatation, GARLICK et MASON (54) admettent l'existence de « centres » distincts qui transmettraient aux pièges, par une interactivation de vibration, l'énergie absorbée. La nature de ces « centres » reste évidemment hypothétique, mais une forte interaction doit les lier aux pièges de façon à ce que la transition d'absorption n'existe ou, tout au moins, ne soit très probable, que lorsque ceux-ci sont remplis. On comprend alors que le spectre de stimulation soit indépendant de la répartition des pièges et que celle-ci n'intervienne pratiquement pas dans le phénomène. C'est vraisemblablement un mécanisme analogue qui entre en jeu dans le cas des substances phosphorescentes à la chaux.

3. On sait qu'il existe des pièges très profonds dans les « phosphors » stimulables à deux activateurs ; le quantum absorbé amène les électrons libérés dans les niveaux

inférieurs de la bande de conduction. La chaux, au contraire, ne possède pas de pièges de grande profondeur (0,8 eV au maximum) et on peut admettre, dans ce cas, en raison de l'énergie importante mise en jeu, que les électrons sont portés à un niveau relativement élevé de la bande de conduction. Ceci est plausible, étant donnée la largeur de cette bande. On peut également penser, ce qui est d'ailleurs très probable, qu'une fraction seulement de l'énergie absorbée est transmise aux électrons contenus dans les pièges ; alors, après stimulation, les électrons libérés pourraient rester liés à leurs centres originels, ainsi qu'on l'a vu plus haut pour la stimulation momentanée.

4. La recapture en stimulation semble être un phénomène quasi général (54), alors qu'en phosphorescence normale, elle est toujours peu importante. Lorsque l'électron reste lié au centre dont il provient, le mécanisme ne doit pas être très différent de celui de la phosphorescence et la recapture est certainement faible ; c'est ce qui explique qu'on n'ait pu l'observer en stimulation momentanée. Par contre, l'électron qui se déplace dans la bande de conduction peut être capturé par un piège localisé en un point quelconque du réseau ; ainsi, on comprend qu'une recapture importante se manifeste dans la stimulation retardée. Cette hypothèse ne pourra être vérifiée directement que par des mesures de photoconductibilité sous stimulation.

5. L'expérience montre que les électrons peuvent être, par stimulation retardée, extraits de tous les pièges remplis existants dans la substance.

Lorsqu'il s'agit de pièges indépendants du plomb (cas de l'excitation dans la bande fondamentale du réseau), l'électron peut, avec ou sans recapture, se recombiner aux centres vides voisins, comme dans la phosphorescence. S'il s'agit de pièges liés au plomb, le phénomène est plus compliqué puisque la recombinaison doit s'effectuer dans un centre terre-rare non affecté par l'excitation et que, d'autre part, le centre plomb ionisé doit retourner à l'état fondamental sans émission.

L'hypothèse qui semble la plus plausible pour expliquer ces faits consiste à supposer qu'il existe, dans le centre plomb, un autre niveau au-dessus du niveau atteint par l'électron lorsqu'il est extrait du piège par activation thermique. L'électron libéré par stimulation gagnerait ce niveau supérieur quelle que soit la longueur d'onde de la radiation absorbée, pourvu qu'elle soit inférieure à $1,6 \mu$. La transition directe ramenant le système à l'état fondamental serait interdite ; il y aurait donc passage intermédiaire par le niveau excité de phosphorescence, la transition radiative

ayant lieu ensuite. De cette façon, tout se passerait dans le centre, le recapture serait très improbable et l'action du rayonnement absorbé se traduirait par une stimulation momentanée.

Lorsque la substance contient des centres terres-rares, on peut admettre que ceux-ci reçoivent l'énergie de stimulation au moyen d'un transfert par résonance s'effectuant à partir du niveau atteint en premier lieu par l'électron éjecté. A la suite de ce transfert, le centre plomb se retrouverait à l'état fondamental et le centre terre-rare serait ionisé. L'électron correspondant se déplaçant alors dans la bande de conduction pourrait subir la recapture et finalement se recombinaison à un centre terre-rare.

Cette interprétation doit, pour l'instant, être regardée comme une hypothèse de travail ; elle permet d'expliquer la plupart des résultats expérimentaux et en particulier, par des probabilités différentes de transfert, le fait que la « stimulabilité » n'ait pas la même valeur pour tous les activateurs.

CHAPITRE V

Application de la stimulation à la photographie de l'infra-rouge

On s'est efforcé depuis longtemps de mettre à profit l'action des radiations de grande longueur d'onde sur la phosphorescence pour obtenir l'enregistrement photographique indirect du rayonnement IR (phosphorographie). Le procédé habituel fait intervenir l'effet d'extinction causé par ce rayonnement. L'écran excité d'un « phosphor » particulièrement sensible à cet effet reçoit l'image IR ; après un certain temps d'exposition, il est appliqué contre une plaque photographique. On observe sur le cliché final des zones de faible densité aux points où la phosphorescence a été éteinte par l'IR ; c'est donc un positif de l'image à enregistrer que l'on obtient par ce procédé.

Depuis qu'on sait préparer des produits très stimulables (du type sulfure ou sulfo-sélénure alcalino-terreux à deux activateurs), on essaie d'utiliser leurs intéressantes propriétés à la photographie de l'IR. Les possibilités d'application sont de deux sortes (67) :

— par épuisement sous stimulation continue, particulièrement rapide pour certaines substances ; on obtient ainsi une véritable « image latente » qu'on « révèle » en portant sous un faisceau IR uniforme l'ensemble de l'écran et de la plaque photographique ;

— par stimulation proprement dite ; on forme l'image IR sur un écran se trouvant en contact avec la plaque photographique (68).

C'est ce second procédé que j'ai voulu utiliser, à cause de la forte « stimulabilité » des « phosphors » se trouvant à ma disposition. Il permet de donner en une seule pose des clichés négatifs tout à fait comparables à ceux obtenus en photographie classique.

MONTAGE D'ÉTUDE

Les radiations à enregistrer sont celles qui constituent le spectre IR du mercure. Le spectrographe employé comporte deux prismes de verre ; son ouverture est de $f/5$ et sa dispersion de $400 \text{ Å/mm. vers } 1,3 \mu$.

L'écran phosphorescent est préparé en étendant sur une plaque de verre bien horizontale la poudre placée en suspension dans un liant de viscosité convenable ; après décanation, on laisse le solvant s'évaporer. On peut, en agissant sur la concentration du mélange, obtenir des écrans de diverses épaisseurs.

UTILISATION DE SULFURES STIMULABLES

J'ai effectué des essais sur deux substances préparées industriellement. Le « phosphor I » est un sulfure de calcium contenant un gros excès de soufre. Il est fortement fluorescent par excitation en lumière de Wood ; sa phosphorescence, après une période de déclin très rapide (une à deux secondes), devient extrêmement faible. Son spectre d'émission comprend une bande orangée de maximum $6\,100 \text{ Å}$ environ, se prolongeant jusqu'à $4\,800 \text{ Å}$. Ce corps est fortement stimuable par les radiations de longueurs d'onde inférieures à $1,25 \mu$, sa sensibilité maximum se trouvant vers 1μ .

Le « phosphor II » est un corps complexe à base de sulfures. Il est excitable par le proche UV et par le bleu. Le spectre d'émission de sa phosphorescence comprend deux bandes : l'une, orangée, située vers $5\,900 \text{ Å}$, l'autre, large, ayant un maximum vers $5\,200 \text{ Å}$ et une « queue » s'étendant jusqu'à la limite du visible. L'émission verte décline lentement alors que l'intensité de la bande orangée atteint très vite une valeur négligeable. Sous un faisceau IR, cette dernière bande est seule stimulée, d'ailleurs très fortement. Le spectre de stimulation s'étend ici jusqu'à $1,6 \mu$ et présente deux maxima, l'un à l'extrémité du visible, l'autre vers $1,3 \mu$.

Les plaques photographiques utilisées sont des plaques Lumière Altipan, à grande sensibilité et à fort contraste dans la région orangée du spectre. Avec le « phosphor II », la persistance de l'émission verte constitue un inconvénient important car elle produit une diminution du contraste de l'image de stimulation. J'ai essayé de pallier cette difficulté en utilisant des émulsions à sensibilité spectrale convenable ;

malheureusement les cyanines qui possèdent, dans leur courbe de sensibilisation, un minimum important dans le vert, provoquent en même temps une baisse de la rapidité dans l'orangé. Pour ne pas être conduit à utiliser des temps de pose excessifs, j'ai donc été obligé, ici encore, d'employer les plaques Altipan, en interposant entre émulsion et écran un filtre Wratten 22 E 2 qui arrête les radiations de longueur d'onde inférieure à 5 600 Å. De cette manière, le fond de phosphorescence garde une valeur acceptable et l'élargissement des images dû à la présence du filtre de gélatine n'est pas très important.

RÉSULTATS OBTENUS

J'ai voulu, tout d'abord, étudier le problème de la finesse des images. Dans les conditions usuelles d'emploi, l'écran est disposé contre la face émulsionnée de la plaque photographique. Par suite, le faisceau IR subit, dans la couche luminescente, une forte diffusion qui s'accroît avec l'épaisseur de cette couche. On a intérêt à réduire cette épaisseur, mais alors il est indispensable d'augmenter les temps de pose, puisque le nombre de grains luminescents est moins grand. Il est évidemment nécessaire de trouver un compromis entre ces deux conditions.

temps de pose :	45 mn	45 mn	45 mn	45 mn	30 s
épaisseur écran :	35	10	1	10	10 / 100 mm
largeur fente :	0,125	0,125	0,125	0,050	0,125 mm

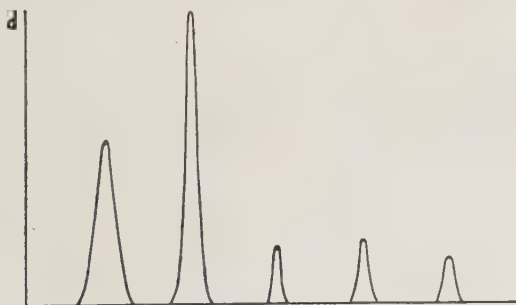


FIG. 22.

J'ai fait des essais avec le « phosphor I » en utilisant une fente de spectrographe assez fine (0,125 mm) et un temps de pose de 45 minutes. Les écrans ont une épaisseur de 35, 10 et 1 centième de millimètre ; dans ce dernier cas, l'écran, obtenu en saupoudrant une plaque de verre recou-

ESSAI D'APPLICATION DES SUBSTANCES A LA CHAUX

Lorsqu'on veut utiliser les substances à la chaux, on se heurte à plusieurs difficultés supplémentaires : conservation des écrans, excitation du produit, présence d'un « voile » de phosphorescence important. Les essais ont porté sur l'émission UV du corps à 3 % de plomb ; les plaques photographiques utilisées sont des plaques Guillemainot Super-Fulgur.

La conservation des écrans luminescents pose un problème difficile. En fait, il m'a été impossible de trouver un liant ou un vernis qui soit totalement imperméable à la vapeur d'eau et au gaz carbonique de l'air, n'absorbe pas d'eau, ait une stabilité chimique suffisante et soit enfin transparent à la radiation 2 537 Å. J'ai donc dû sacrifier la conservation à l'obtention d'écrans ayant des propriétés optiques optima. Ces écrans sont préparés par poudrage d'une plaque de verre enduite d'une substance adhésive ou par étalement sur cette plaque d'une suspension de la poudre luminescente dans une solution très diluée d'un liant.

La réduction du fond de phosphorescence ne peut s'obtenir qu'en abaissant la température de l'écran pendant la stimulation. L'étude quantitative des phénomènes montre qu'à -20°C , l'intensité de l'émission de phosphorescence est divisée par 20, alors que « la stimulabilité » garde une valeur à peu près invariable.

En pratique, on envoie au dos du système écran-plaque un fort courant d'air refroidi par passage dans un dewar contenant un mélange de neige carbonique et d'alcool. Au bout de quelques secondes, la température de la couche stimuable atteint un équilibre vers -20°C ; après quelques minutes de fonctionnement, cette température s'accroît progressivement, les temps de pose utilisables se trouvant limités à 8 minutes.

L'examen des enregistrements montre que le « voile » de phosphorescence, tout en restant important, est considérablement réduit par l'abaissement de température. Dans l'ensemble, cependant, les images obtenues sont moins bonnes que celles réalisées avec le « phosphor II » : les raies $\lambda = 13\,570\text{-}13\,673\text{ Å}$ sont faibles, la raie $\lambda = 15\,295\text{ Å}$ n'est pas visible ; toutes sont diffuses à cause de la qualité médiocre de l'écran luminescent.

CONCLUSION

Cette courte étude montre que l'utilisation des substances stimulables pour la photographie infra-rouge ne présente un intérêt pratique que pour les radiations de longueurs d'onde supérieures à 12 000 Å. Pour les longueurs d'onde plus courtes, la méthode se trouve largement concurrencée par la photographie à l'aide d'émulsions sensibilisées pour l'IR et par d'autres procédés indirects dont la sensibilité est au moins égale et qui sont très supérieurs quant au pouvoir de résolution.

Au-dessus de 12 000 Å, la « phosphorophotographie » par stimulation possède une valeur certaine. Encore, dans ce domaine, les substances étudiées ici ont-elles une « stimulabilité » bien inférieure à celle des « phosphors » à deux activateurs mis au point récemment (58, 66). A l'aide de ceux-ci et à condition de perfectionner la technique, on peut espérer disposer ainsi, dans la région comprise entre 1,2 et 1,5 μ , d'un procédé commode d'enregistrement photographique alliant une bonne sensibilité à une définition acceptable.

CONCLUSION

Les résultats obtenus au cours de ce travail mettent en lumière le rôle important joué par le plomb dans la luminescence de l'oxyde de calcium.

1. Comme activateur, le plomb donne lieu à une émission particulièrement intense. Des deux bandes observées, l'une, ultra-violette, est émise dès les plus faibles teneurs en métal lourd.

2. Comme sensibilisateur, le plomb transfère une partie de l'énergie qu'il absorbe aux centres d'impureté voisins. Grâce à cette propriété, le manganèse, le praséodyme et aussi le samarium et l'euprium donnent dans la chaux une luminescence de grande intensité.

3. Le plomb crée dans le réseau de CaO de nombreux pièges dont l'existence explique la phosphorescence de longue durée qu'on observe aussi bien pour les émissions du plomb que pour celles des autres activateurs.

4. Le centre plomb est le siège d'un remarquable phénomène de stimulation. Ce phénomène, produit par l'action de radiations appartenant à un large domaine spectral, est intense dans l'IR et peut ainsi se prêter à des applications photographiques intéressantes.

Enfin, la phosphorescence des terres rares subit une stimulation d'un type particulier. Provoquée par l'action du rayonnement visible ou UV, cette dernière donne lieu à une recapture importante qui se traduit par un déclin caractéristique de l'intensité émise après stimulation.

L'étude de ces résultats aboutit à l'adoption d'un certain nombre d'hypothèses. Celles-ci permettent de donner une explication satisfaisante à la plupart des faits expérimentaux. Il semble cependant difficile de regarder comme définitives, pour l'instant, les interprétations auxquelles elles conduisent.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. P. JOHNSON. — *Journ. Opt. Soc. Am.*, 29, 1939, 387-91.
2. H. C. FROELICH. — *Cornell Symposium*, 1948, 44-68.
3. A. A. GUNTZ. — *Thèse Paris*, 1925, 7-10.
4. R. W. G. WYCKOFF. — *Crystal Structures*. Interscience Publ. Inc., New-York, 1948.
5. G. R. FONDA et H. C. FROELICH. — *Cornell Symposium*, 1948, 385-96.
6. J. JANIN, A. CROZET et P. CLERC. — *Comptes rendus Acad. Sc.*, 233, 1951, 934-6.
7. O. SCHELLENBERG. — *Ann. d. Physik.*, 11, 1931, 94-102 ; 13, 1932, 249-64.
8. J. EWLES. — *Proc. Roy. Soc. London*, 167 A, 1938, 34-52.
9. J. EWLES et C. CURRY. — *Proc. Leeds Phil. and Lit. Soc.*, 5, part. III, 1949, 240.
10. J. EWLES et N. LEE. — *Meeting Electrochem. Soc.*, 1952, 58 ; *Jl Electrochem. Soc.*, 100, 1953, 402-7.
11. F. SCHMIDT. — *Ann. d. Physik.*, 63, 1920, 264-94 ; *Handbuch d. Exper. Physik*, XXIII, vol. 1, 1928, 420-1.
12. F. A. KROEGER et P. ZALM. — *Jl. Electrochem. Soc.*, 98, 1951, 177-82.
13. G. R. FONDA. — *Journ. Opt. Soc. Am.*, 40, 1950, 347-52.
14. J. JANIN et A. CROZET. — *Jl de Physique et le Ra.*, 13, 1952, 91-2.
15. R. V. MAURER. — *Cornell Symposium*, 1948, 398.
16. S. H. LINWOOD et W. A. WEYL. — *Journ. Opt. Soc. Am.*, 32, 1942, 443-53.
17. G. URBAIN. — *Ann. de Chimie*, 18, 1909, 305.
18. L. BRÜNINGHAUS. — *Ann. de Chimie*, 21, 1910, 210-83.
19. R. TOMASCHEK. — *Ann. d. Physik.*, 75, 1924, 109-42.
20. P. LENARD. — *Ann. d. Physik.*, 31, 1910, 668.
21. H. EVERT. — *Ann. d. Physik.*, 12, 1932, 107-36.
22. H. GOBRECHT. — *Ann. d. Physik.*, 28, 1937, 691-2.
23. H. L. HOWES. — *Chemical News*, 122, 1921, 55-6.
24. G. DEJARDIN et D. CAVASSILAS. — *Cahiers de Physique*, V, 1941, 49-60.

25. A. CROZET, J. FIGUET et J. JANIN. — *Jl de Physique et le Ra.*, 14, 1953, 12-3.
26. R. TOMASCHEK. — *Physik. Zeitschr.*, 33, 1932, 881-4.
27. R. TOMASCHEK. — *Zeits. für Elektrochemie*, 36, 1939, 737-43.
28. F. J. STUDER et G. R. FONDA. — *Journ. Opt. Soc. Am.*, 39, 1949, 655-60.
29. S. ROTHSCILD. — *Physikal. Zeitschr.*, 35, 1934, 557.
30. S. ROTHSCILD. — *Physikal. Zeitschr.*, 37, 1936, 757-63.
31. K. H. BUTLER. — *Jl Electrochem. Soc.*, 95, 1949, 267-81.
32. H. A. KLASENS. — *Nature*, 158, 1946, 306-7.
33. M. SCHÖN. — *Zeitschr. für Physik*, 119, 1942, 463-71.
34. P. J. BOTDEN et F. A. KRÖGER. — *Physica*, 14, 1948, 553-66.
35. P. J. BOTDEN. — *Philips Res. Rep.*, 6, 1951, 425-73 ; 7, 1952, 198-235.
36. J. H. SCHULMAN, R. J. GINTHER et C. C. KLICK. — *Jl Electrochem. Soc.*, 97, 1950, 123-32.
37. K. H. KRÖGER. — *Physica*, 15, 1949, 801-6.
38. P. J. BOTDEN. — *Meeting Electrochem. Soc.*, 1952, 75-7.
39. J. EWLES et C. CURRY. — *Proc. Phys. Soc.*, 63, 1950, 708.
40. J. EWLES et N. LEE. — *Meeting Electrochem. Soc.*, 1952, 53-4 ; *Jl Electrochem. Soc.*, 100, 1953, 392-8.
41. G. F. J. GARLICK. — *Cornell Symposium*, 1948, 397.
42. J. T. RANDALL et M. H. F. WILKINS. — *Proc. Roy. Soc. London*, 184 A, 1945, 390-407.
43. F. URBACH. — *Cornell Symposium*, 1948, 129-30.
44. D. CURIE. — *Jl de Physique et le Ra.*, 11, 1950, 183.
45. G. F. J. GARLICK. — *Luminescent Materials*, 1949, 35-9.
46. G. F. J. GARLICK. — *Cornell Symposium*, 1948, 97-103.
47. P. LENARD. — *Handbuch d. Exper. Physik*, XXIII, vol. 1, 1928, 181.
- J. SADDY. — *Ann. de Physique*, Juil.-Août 1947, 414.
48. D. CURIE. — *Thèse Paris*, 1952, 11-3.
49. D. CURIE. — *Thèse Paris*, 1952, 51-4.
50. J. T. RANDALL et M. H. F. WILKINS. — *Proc. Roy. Soc. London*, 184 A, 1945, 366-89.
51. M. SCHÖN. — *Naturwissenschaften*, 38, 1951, 235.
52. R. T. ELLICKSON. — *Journ. Opt. Soc. Am.*, 43, 1953, 196-7.
53. G. F. J. GARLICK. — *Cornell Symposium*, 1948, 107-11.
54. G. F. J. GARLICK et D. E. MASON. — *Jl Electrochem. Soc.*, 96, 1949, 90-113.
55. A. CROZET. — *Jl de Physique et le Ra.*, 15, 1954, 46s-47s.
56. W. BUNGER et W. FLECHSIG. — *Zeitschr. für Physik*, 69, 1931, 637-53.
57. C. BULL et D. E. MASON. — *Journ. Opt. Soc. Am.*, 41, 1951, 718-26.
58. F. URBACH, D. PEARLMAN et H. HEMMENDINGER. — *Journ. Opt. Soc. Am.*, 36, 1946, 372-81.

59. R. T. ELICKSON. — *Journ. Opt. Soc. Am.*, 36, 1946, 264-9.
 60. R. T. ELICKSON et W. L. PARKER. — *Phys. Rev.*, 69, 1946, 534 ; *Cornell Symposium*, 1948, 327-35.
 61. G. DEJARDIN et D. CAVASSILAS. — *Revue d'Optique*, 17, 1938, 41-60.
 62. D. CURIE. — *Thèse Paris*, 1952, 40-2.
 63. F. URBACH, H. HEMMENDINGER et D. PEARLMAN. — *Cornell Symposium*, 1948, 279-99.
 64. R. C. HERMAN et C. F. MEYER. — *Journ. Opt. Soc. Am.*, 39, 1949, 729-31.
 65. P. BRAUER. — *Journ. Opt. Soc. Am.*, 40, 1950, 353-5.
 66. G. R. FONDA. — *Journ. Opt. Soc. Am.*, 36, 1946, 382-9.
 67. *Report Polytechnic Institute Brooklyn*, 1949-50.
 68. F. W. PAUL. — *Journ. Opt. Soc. Am.*, 36, 1946, 175-7.
Z. L. MORGENCHTERN. — *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 74, 1950, 493-5.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	5
CHAPITRE PREMIER. — <i>Préparation des substances lumine- scentes</i>	13
CHAPITRE II. — <i>La sensibilisation dans les substances luminescentes à l'oxyde de calcium</i>	19
CHAPITRE III. — <i>Recherches sur la phosphorescence des substances à l'oxyde de calcium</i>	47
CHAPITRE IV. — <i>Stimulation de la phosphorescence des substances à l'oxyde de calcium</i>	65
CHAPITRE V. — <i>Application de la stimulation à la photo- graphie de l'infra-rouge</i>	87
CONCLUSION	93
BIBLIOGRAPHIE	95

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Action des radiations de grande longueur d'onde
sur l'image latente (effet Herschel)

Vu :

Le Président du Jury :

G. DÉJARDIN

Vu :

Le Doyen :

R. DOUIN

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 11 mars 1954.

Le Recteur :

A. ALLIX.

IMPRIMERIE DE TRÉVOUX (AIN). — J. PATISSIER.
